N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

A.O. 9.292

THÈSE

DE DOCTORAT D'ETAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

N. Nejat DANON
Ingénieur Chimiste
Licencié en Sciences Nucléaires

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : Analyse des spectres d'émission et d'absorption du monofluorure d'arsenic. Spectres d'absorption des monohalogénures d'antimoine.

Soutenue le 13 Novembre 1973 devant la Commission d'examen

Président M. PANNETIER

Examinateurs MM. BARCHEWITZ
LAFFITTE
GUENEBAUT

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

A.O. 9.292

THÈSE

DE DOCTORAT D'ETAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

N. Nejat DANON
Ingénieur Chimiste
Licencié en Sciences Nucléaires

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : Analyse des spectres d'émission et d'absorption du monofluorure d'arsenic. Spectres d'absorption des monohalogénures d'antimoine.

Soutenue le 13 Novembre 1973 **devant la Commission d'examen**

Président M. PANNETIER

Examinateurs MM. BARCHEWITZ
LAFFITTE
GUENEBAUT

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique Chimique de l'UNIVERSITE de PARIS VI sous la direction de Monsieur le Professeur PANNETIER. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt avec lequel il a toujours suivi mon travail et la grande bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie Monsieur LAFFITTE, Membre de l'Institut, Professeur à l'UNIVERSITE de PARIS VI, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury chargé d'examiner ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Monsieur le Professeur BARCHEWITZ et Monsieur le Professeur GUENEBAUT en acceptant de faire partie de mon jury de thèse; je les en remercie vivement.

Je ne saurais jamais remercier assez Monsieur CHATALIC, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour son soutien constant, sa collaboration amicale et sa compétence. Je le prie d'accepter ma sincère reconnaissance et toute mon amitié.

Que Messieurs LORIERS et CARO , Directeur et Sous-Directeur du Laboratoire des Terres Rares du C.N.R.S., ainsi que Monsieur WENIGER, Maitre de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, croient en toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires et permis d'utiliser leurs spectrogràphes à réseaux.

Je remercie vivement Madame LEFEBVRE - BRION pour ses critiques et sa contribution à la dernière partie de ce travail.

Merci à mes camarades du laboratoire et au personnel technique pour l'aide efficace qu'ils n'ont cessé de m'accorder.Qu'ils veuillent bien m'excuser de ne pouvoir les citer tous. Je voudrais néanmoins mentionner Messieurs BONNAIRE, IACOCCA et POTVIN pour les discussions fructueuses que j'ai eues avec eux et pour la sympathique ambiance qu'ils ont créée autour de moi. Je remercie tout particulièrement Monsieur DESCHAMPS, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui m'a initié aux méthodes de la Spectroscopie Moléculaire.

Ma mère, mon père et mes beaux parents m'ont été d'un grand soutien moral et matériel. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et mes sentiments les plus sincères.

Ma reconnaissance se tourne enfin vers les organismes officiels français et turc (C.R.O.U.S. et T.C. MİLLİ EĞİTİM BAKANLIĞI) pour leur aide matérielle.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur le Professeur Guy PANNETIER

HOMMAGE DE MA PROFONDE GRATITUDE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549227_0026

A

MIREY ET MERAL

« ..... une expérience qui ne rectifie aucune erreur, qui est platement vraie, sans débat, à quoi sert-elle ? »

(G. BACHELARD, La Formation de l'Esprit Scientifique, Paris, 1969, p. 10)

INTRODUCTION

La plupart des réactions chimiques font intervenir des espèces intermédiaires dont l'existence est extrêmement courte. Il est important de pouvoir déterminer le rôle joué par ces espèces, mais encore faut-il avoir acquis au préalable un grand nombre de connaissances concernant leurs états électroniques et les grandeurs qui leurs sont attachées. Ceci est le plus souvent réalisé par les méthodes spectroscopiques, dont la spectroscopie électronique moléculaire.

L'étude des spectres se fait par les analyses vibrationnelle et rotationnelle. Celle-ci exige que la structure fine soit résolue et a pendant longtemps été limitée aux molécules légères. Elle peut actuellement être appliquée aux molécules lourdes grâce au développement des techniques expérimentales.

La plupart des spectres des molécules lourdes n'ont donc été analysés jusqu'à présent que vibrationnellement. Ces analyses fournissent des résultats intéressants lorsqu'elles sont certaines, ce qui est le cas quand les déplacements isotopiques sont observés. Autrement, les classements vibrationnels ne sont que relatifs et ils deviennent très difficiles à établir lorsque plusieurs systèmes sont superposés.

C'est justement le cas du monofluorure d'arsenic. Le spectre d'émission de cette molécule a été découvert en 1965, par PANNETIER, DESCHAMPS et GUILLAUME, dans une décharge type Schüler véhiculée par l'argon (1 - 3). Il est formé par trois groupes de bandes.

- Le premier (2050 - 2300 Å) possède une trentaine de bandes dégradées vers le violet et attribuées à une transition $^3\Pi$-$^3\Sigma$.
- Le deuxième (3180 - 4750 Å) comprend environ 250 bandes dégradées vers le rouge et est également attribué à une transition $^3\Pi$ - $^3\Sigma$.
- Le troisième (2290 - 2530 Å) est formé par une dizaine de bandes dégradées vers le violet ne pouvant se classer dans les schémas de Deslandres relatifs aux deux systèmes précédents.

Nous reprenons, dans ce travail, l'analyse à haute résolution des bandes émises dans le visible et le proche ultraviolet. Simultanément JONES et ses collaborateurs publient plusieurs études sur les systèmes situés dans l'ultraviolet lointain.

- Ils attribuent les bandes comprises entre 2290 et 2910 Å à quatre transitions

singulet-singulet : d $^1\Pi$ - a $^1\Delta$, c $^1\Pi$ - a $^1\Delta$, d $^1\Pi$ - b $^1\Sigma^+$ et c $^1\Pi$ - b $^1\Sigma^+$.
Les systèmes d $^1\Pi$ - a $^1\Delta$ et c $^1\Pi$ - a $^1\Delta$ sont également observés en absorption après une décharge-éclair dans le trifluorure d'arsenic (4,5) .

- Au dessous de 2300 Å ils classent les bandes en quatre systèmes : B $^3\Pi$ - X $^3\Sigma^-$, c $^1\Pi$ - X $^3\Sigma^-$, C $^3\Pi$ - X $^3\Sigma^-$ et d $^1\Pi$ - X $^3\Sigma^-$ (6) .

- Ils découvrent également un nouveau système de bandes dégradées vers le violet, situé entre 7000 et 7400 Å , qu'ils attribuent à la transition b $^1\Sigma^+$ - X $^3\Sigma^-$ (6) .

Nous regroupons dans le tableau I les constantes spectroscopiques des états impliqués dans les transitions citées plus haut.

ETAT	PANNETIER, DESCHAMPS et GUILLAUME (1-3)			LIU , YEE et JONES (4 - 6)			
	$\nu_{00}(cm^{-1})$	ω_e	$\omega_e x_e$	ν_{00} (cm^{-1})	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e
d $^1\Pi$				50686,43	819		$\simeq$ 0,4
c $^1\Pi$				48737,92	817,30	4,89	0,4004
B $^3\Pi$	48200	932		48275,92	815,54	3,96	
A $^3\Pi$	28900	400					
b $^1\Sigma^+$				13654,36	699,34	3,08	0,3719
a $^1\Delta$				7057,83	694,44	3,06	0,3707
X ($^3\Sigma^-$)1				138,58	685,50	2,95	0,3691
X ($^3\Sigma^-$)0^+	0	680	2,7	0	685,78	3,12	0,3648

TABLEAU I • Constantes des états électroniques du radical AsF.

Le travail que nous présentons est essentiellement consacré à l'étude de la structure fine des bandes d'émission de AsF situées entre 3000 et 5500 Å ; il se divise en sept parties :

- Le premier chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales.

- Dans les chapitres suivants nous décrivons les analyses vibrationnelles et rotationnelles des systèmes :

$c'\ ^1\Pi - a\ ^1\Delta$

$c'\ ^1\Pi - b\ ^1\Sigma^+$

$A'\ ^3\Pi - X\ ^3\Sigma^-$

$c'\ ^1\Pi - X\ ^3\Sigma^-$

- Le sixième chapitre concerne les spectres d'absorption de AsF dans l'ultraviolet lointain. L'incertirude quant à la nature des états supérieurs impliqués dans les transitions subsiste faute d'une analyse rotationnelle.

- Nous terminons par une discussion générale sur les états électroniques du monofluorure d'arsenic.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le monohalogénure d'arsenic est produit à partir du trihalogénure. Les modes de production des spectres sont la photolyse par éclair en absorption, la décharge haute tension et la décharge haute fréquence en émission.

I - SPECTRES D'ABSORPTION

Ils sont produits par la méthode de photolyse par éclair.Le principe de cette technique développée par NORRISH et PORTER, est de nos jours suffisamment connu pour qu'il ne soit pas nécessaire de le décrire en détail (7). Néanmoins nous le rappellerons sommairement.

Il consiste à soumettre un composé initial à l'action d'un éclair photolytique de grande puissance afin de créer une concentration élevée de radicaux libres; un second éclair ayant un court retard sur le premier permet d'enregistrer le spectre d'absorption.

La figure 1 représente schématiquement le dispositif expérimental utilisé.

Le signal produit dans la cellule photoélectrique P_1 par l'éclair photolytique est transmis à la grille d'un thyratron au moyen d'une ligne à retard. Une impulsion haute tension haute fréquence est alors envoyée par le thyratron aux électrodes d'un éclateur, ce qui provoque l'ionisation de l'air entre les deux sphères de ce dernier et ferme ainsi le circuit de décharge du tube spectroscopique. Les cellules photoélectriques P_2 et P_3 commandent le départ et l'arrêt d'un chronomètre C (ROCHAR A 1149) dont la valeur affichée indique le temps écoulé entre les deux éclairs.

Les circuits électroniques ont été réalisés par le laboratoire de Recherches et Constructions Electroniques (l'HAY-LES-ROSES). Les tubes à éclairs et la chambre réactionnelle ont été construits par CHATALIC (8).

1) *Tube spectroscopique*

Il comprend deux électrodes creuses placées aux deux extrémités d'un capillaire en quartz (figure 2). Une capacité de $2\,\mu F$ chargée sous 15 KV se décharge pour produire l'éclair.

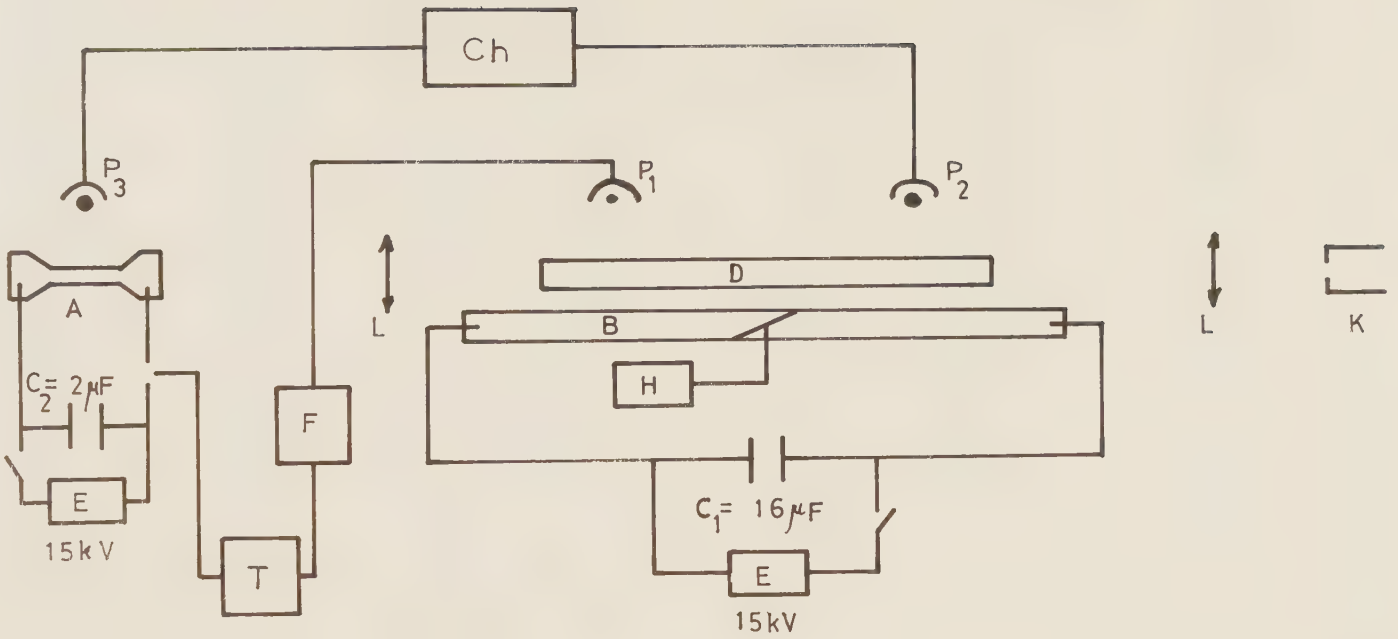


FIGURE 1 - Schéma de l'appareil de photolyse par éclair

A - Tube spectroscopique
B - Tube photolytique
C - Condensateurs
D - Chambre réactionnelle
F - Ligne à retard
T - Circuit thyratron
H - Circuit d'amorçage
P - Cellules photoélectriques
Ch - Chronomètre
L - Lentilles
K - Spectrographe

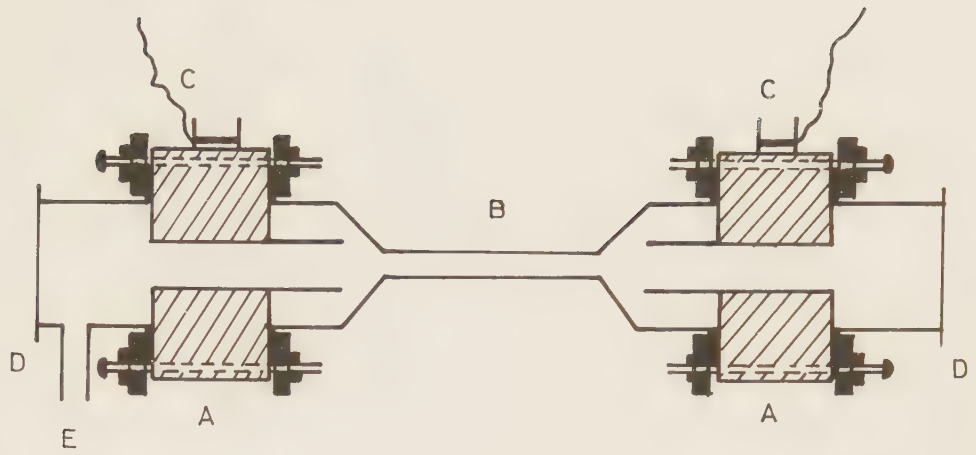


FIGURE 2 - Tube spectroscopique

A - Electrodes de laiton
B - Capillaire en quartz
C - Arrivée de courant
D - Faces
E - Sortie de vide

C'est pour une pression de 1 Torr à l'intérieur du tube que l'éclair produit le meilleur continuum, entre 1200 et 6000 Å.

2) *Tube photolytique*

Celui-ci contient de l'argon sous une pression totale de 150 à 200 Torr, auquel est mélangée une trace d'air. Ainsi une capacité de 16 μ F connectée directement aux électrodes peut être chargée sous une tension de 15 KV sans que le tube devienne conducteur; la décharge est provoquée à l'aide d'une électrode d'amorçage; l'éclair qui en résulte a une durée d'environ 15 μ s et dissipe une énergie de 1800 J. L'enregistrement sur l'écran d'un oscillographe « Tektronix 585 A » de la variation d'intensité des deux éclairs est représenté sur la figure 3 .

3) *Dispositif chambre réactionnelle-tube photolytique*

Suivant la nature du produit à photolyser deux montages différents sont utilisés.

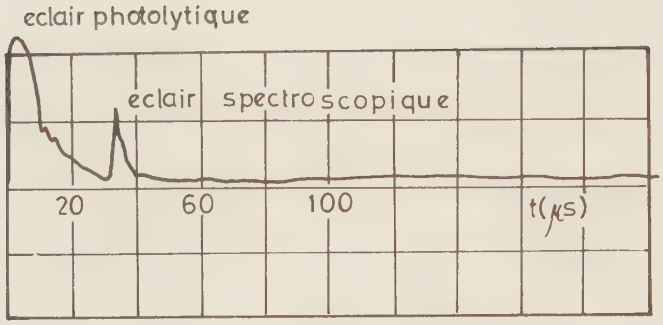


FIGURE 3 - Variation de l'intensité des éclairs photolytiques et spectroscopiques en fonction du temps (1 cm – 20 μ s)

Dans le premier (figure 4) le tube photolytique et la chambre réactionnelle sont coaxiaux. Cette dernière est en verre de silice transparent jusqu'à 1600 Å ce qui permet l'irradiation du composé initial avec des photons pouvant atteindre une énergie de 7,7 eV. La figure 5 représente l'enregistrement microdensitométrique du spectre de la lumière émise par cet éclair.

Le second dispositif consiste à placer l'un à côté de l'autre la chambre réactionnelle et le tube photolytique, le tout à l'intérieur d'un four aux parois recouvertes de magnésie; il permet ainsi de photolyser les composés solides en les portant à une température où leur tension de vapeur atteint environ 0,85 Torr, toutefois le fonctionnement n'est satisfaisant que pour des températures inférieures à 150°C, au-delà, la distillation du produit vers les extrémités froides du tube est trop rapide et ne permet pas de ce fait une utilisation prolongée du dispositif.

4) *Dispositifs annexes*

Le remplissage des tubes à éclairs et de la chambre réactionnelle se fait au moyen d'un bâti à vide. Une pression inférieure à 10^{-5} Torr est facilement atteinte à l'aide d'un groupe de pompage comprenant une pompe primaire à palettes et une pompe à diffusion à vapeurs de mercure assemblées en série et protégées par un piège refroidi à l'azote liquide. Le tube photolytique est rempli d'un mélange d'air et d'argon U[1] . La chambre réactionnelle contient le composé initial purifié par plusieurs distillations sous vide et dilué 100 fois par de l'hélium U;[1] la pression totale est voisine de 10 Torr.

(1) Argon : A ≥ 99,995 % ; N_2 ≤ 40 v p M ; O_2 ≤ 5 v p M ; H_2O ≤ 5 v p M
Hélium : He + Ne ≥ 99,995 % ; air + H_2 < 50 v p M ; O_2 < 5 v p M et H_2O < 5 v p M

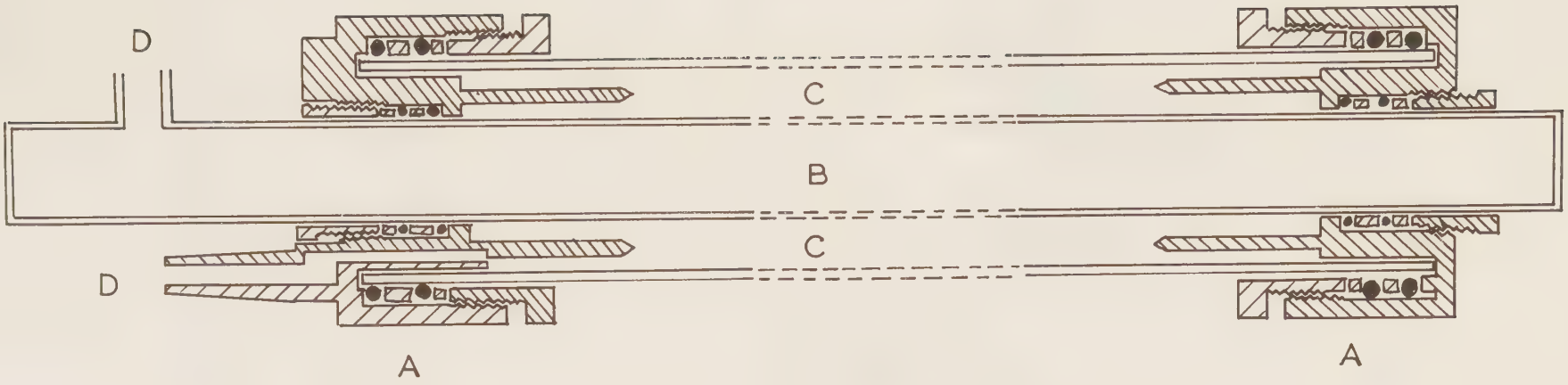


FIGURE 4 Montage concentrique du tube photolytique et de la chambre réactionnelle

A - Electrodes de laiton

B - Chambre réactionnelle

C - Tube photolytique

D - Sortie de vide

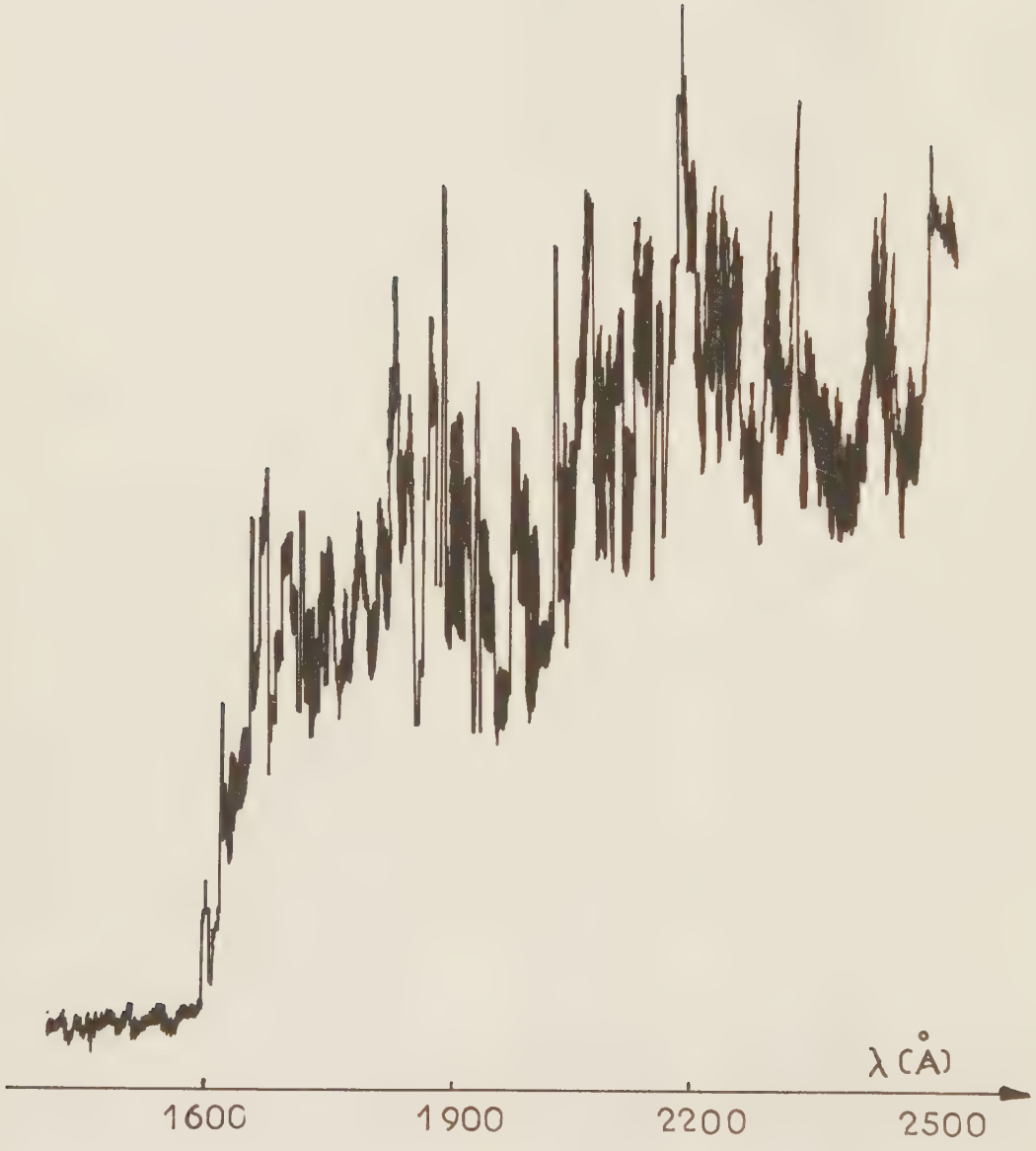


FIGURE 5 - Enregistrement microdensitométrique du spectre de la lumière pénétrant dans la chambre réactionnelle

II - SPECTRES D'EMISSION

1) *Décharge haute tension*

Dans la plupart des cas les spectres d'émission sont produits dans une décharge haute tension à l'intérieur d'un tube type « SCHÜLER » modifié par DESCHAMPS (figure 6) (9) .

Deux électrodes d'aluminium reçoivent la haute tension; un gaz rare, hélium ou argon, introduit en H véhicule la décharge après traversée du capillaire AE et est extrait en C par un groupe de pompage à grand débit. Celui-ci est composé d'une pompe primaire à palettes (450 l/ min) et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile (850 l/ sec) protégées par un piège refroidi à l'azote liquide.

La pression de fonctionnement à l'intérieur du tube est voisine de 3 Torr et la tension alternative appliquée aux électrodes de 5 KV. Dans ces conditions la décharge passe à travers le gaz rare qui émet sa couleur caractéristique sur le trajet A B C D E , rouge pour l'argon, jaune pour l'hélium.

Un capillaire permet d'introduire dans la décharge le composé volatil responsable de la production des espèces émettrices; un robinet F en règle le débit.

La partie BD émet alors une lueur différente de celle des parties AB et ED, qui est caractéristique du gaz vecteur. C'est dans cette partie horizontale du tube que le produit initial est décomposé et l'émetteur excité; son rayonnement est observé à travers la fenetre de quartz G

La surface de séparation des émissions est très nette au niveau des points B et D . En effet grâce à une grande vitesse de pompage appliquée en C on évite toute diffusion des espèces halogénées vers les électrodes. On élimine ainsi le risque de voir apparaître des émissions parasites provenant des réactions secondaires à la surface des électrodes, et une décomposition trop rapide des espèces peu stables dans des régions où la concentration électronique et la température sont élevées.

Le spectre de la décharge à travers le gaz vecteur contient quelques bandes dûes à des molécules telles que CN , N_2 etc... provenant d'impuretés; elles disparaissent dès que l'on introduit dans BD une quantité appréciable de polyhalogénure et les spectres des radicaux monohalogénés sont pour la plupart très purs.

Le monofluorure d'arsenic est produit à partir de AsF_3 . C'est un liquide qui attaque SiO_2 à la température de la décharge :

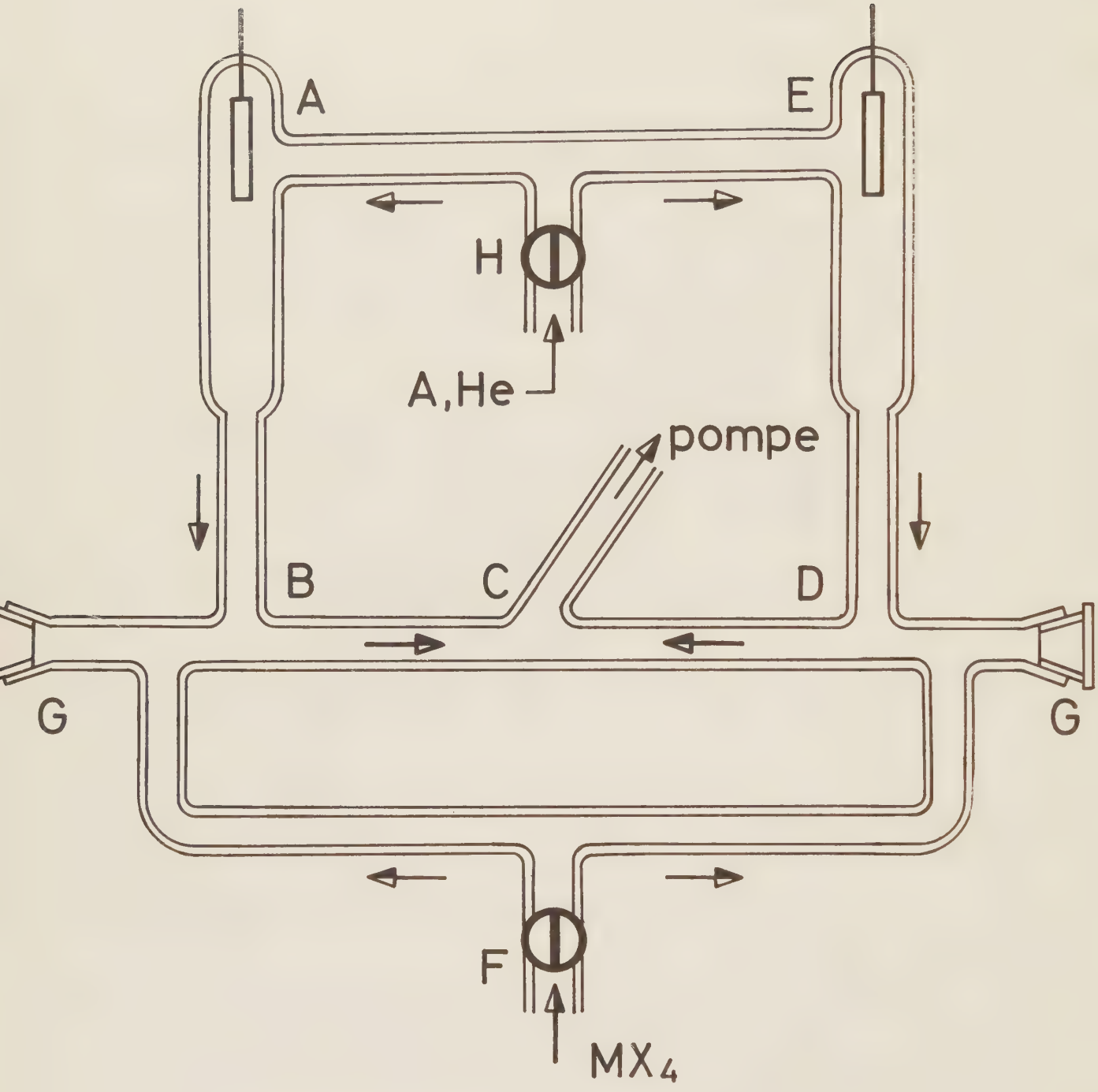


FIGURE 6 - Tube à décharge type « Schüler »

$$4\,AsF_3 + 3\,SiO_2 \longrightarrow 3\,SiF_4 + 2\,As_2O_3$$

Un certain nombre de précautions ont dû être prises.

Ainsi le capillaire permettant l'introduction du produit initial (figure 6) a été recouvert d'une mince couche de paraffine. Le récipient contenant le produit est en téflon et le robinet F est enduit de graisse au silicone. Une résistance de charge de sciure de téflon obstrue l'entrée du capillaire à la sortie du robinet F , permettant ainsi un meilleur réglage de la quantité de AsF_3 admise dans la décharge. La pression totale à l'intérieur du tube est de 5 Torr, avec une très faible quantité de AsF_3 , la tension appliquée de 5000 V et l'intensité du courant de 100 mA

Dans ces conditions la partie horizontale du tube à décharge est de couleur verte peu lumineuse caractéristique de l'émission du monofluorure d'arsenic. Lorsque ces conditions limites ne sont pas respectées le spectre de AsF n'apparait pas. Nous avons par contre un très grand nombre de bandes dues à As_2 . La partie horizontale du tube est alors blanche. L'augmentation du rapport AsF_3 / gaz rare favorise l'apparition des bandes de As_2 .

Au début de la décharge et malgré toutes les précautions prises, la très faible quantité de AsF_3 suffit pour attaquer la partie horizontale du tube qui n'avait pas été protégée par une couche de paraffine à cause de la température. Cela perturbe les conditions de la décharge et aboutit à la création d'espèces parasites, notamment SiF et AsO .Pour éviter leur formation, nous faisons fonctionner le tube pendant plusieurs minutes en réglant les débits pour favoriser la formation de As_2 . A la longue l'arsenic vient recouvrir les parois intérieures du tube, le protégeant ainsi contre l'attaque du trifluorure.

La décharge, difficile à stabiliser au début de l'expérience, se maintient ensuite sans aucune intervention. La couleur, d'un vert clair ne change pas et indique que le régime de fonctionnement est correct.

2) *Décharge haute fréquence*

Un gaz activé par décharge haute fréquence dans une cavité résonnante vient bombarder les molécules de l'halogénure initial provoquant ainsi des réactions chimiluminescentes. La cavité résonnante utilisée est celle décrite par BROIDA et ses collaborateurs et est répertoriée sous le numéro 5 dans leur publication (10). L'énergie fournie par un générateur d'ondes décimétriques (Radarmed Deutsch Elektronik, 2450 MHz) est transmise à la cavité par un câble coaxial. La figure 7 représente le schéma du dispositif utilisé .

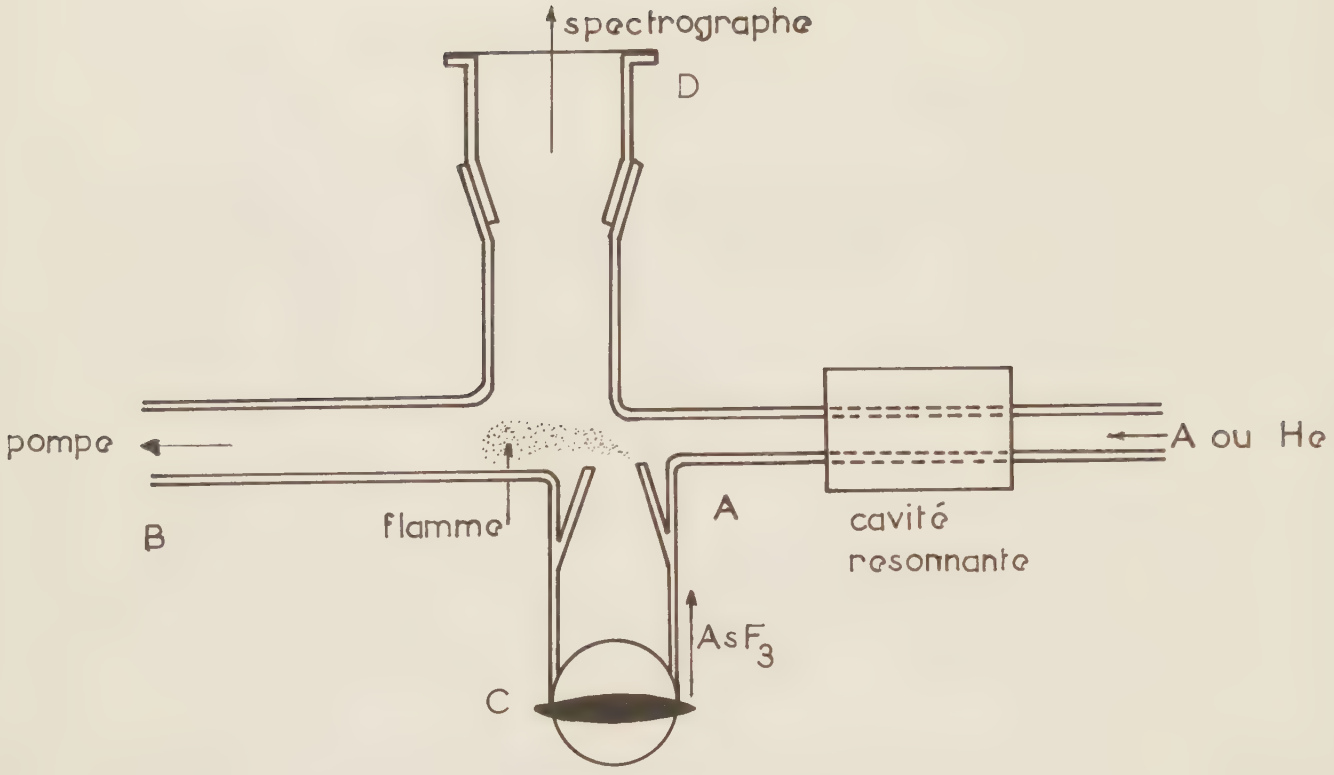


FIGURE 7 - Schéma du dispositif utilisé pour les décharges haute fréquence

Les vapeurs du produit initial sont introduites en A perpendiculairement au courant du gaz activé. La réaction se produit entre B et C dans la zone de mélange des deux courants gazeux et elle est observée à travers une fenêtre en quartz D dans une direction perpendiculaire à l'axe de la chambre. Les gaz sont extraits en C par le groupe de pompage décrit précédemment. Nous stabilisons la flamme en agissant sur les débits et les pressions du gaz activé et du polyhalogénure initial.

III - SPECTROGRAPHES

Les sources lumineuses présentant entre elles de grandes différences d'intensité et les domaines du spectre nous intéressant ne se trouvant pas toujours dans la même région nous avons été amené à utiliser toute une gamme d'appareils dispersifs qui sont les suivants :

1) *Spectrographes à prisme et optique de quartz*

a - HILGER Médium Quartz E 498 ouvert à f/12
dispersion inverse : 15 Å/mm vers 3000 Å
50 Å/mm vers 4500 Å

b - HILGER Automatic E 478 ouvert à f/23
dispersion inverse : 3 Å/mm vers 2500 Å
10 Å/mm vers 3700 Å

2) *Spectrographe à prisme de verre*

HILGER Automatic E 478 ouvert à f/23
dispersion inverse : 7 Å/mm vers 4500 Å
20 Å/mm vers 6500 Å

3) *Spectrographe à réseaux croisés*

REOSC type HA (entre 3800 et 7000 Å) ouvert à f/5
dispersion inverse : 3,6 Å/mm vers 6000 Å

4) *Spectrographe* REOSC type UVGR (entre 25000 et 4000 Å)ouvert à f, 10
dispersion inverse : 0,9 Å/mm vers 4000 Å
1,8 Å/mm vers 3500 Å

5) *Spectrographe JARREL - ASH à montage Ebert (figure 8) de 3,40 m de distance focale équipé* :

a - d'un réseau plan à 288 traits/mm

Afin d'avoir une dispersion suffisante nous travaillons dans les ordres élevés. La séparation des ordres se fait à l'aide d'un trieur d'ordres dont la direction de dispersion est perpendiculaire à celle du réseau. Dans ce cas la structure fine n'est résolue que pour les grandes valeurs de J ; en plus la hauteur des spectres étant de 0,2 mm environ les raies du spectre étalon sont pratiquement superposées aux raies de rotation, ce qui rend leur pointage très difficile.

Ces inconvénients ont été éliminés en utilisant un prémonochromateur à prisme monté en filtre à large bande dont la direction de dispersion est confondue avec celle du réseau; la région du spectre à étudier est sélectionnée par la position du prisme (11). Ceci nous permet d'atteindre une dispersion inverse de 0,25 Å/mm vers 3600 Å dans le 17ème ordre (résolution effective : 200000) . L'enregistrement des spectres nécessite 7 à 10 heures de pause.

b - d'un réseau holographique à 3000 traits/mm

travaillant dans le premier ordre avec une dispersion inverse de 0,65 Å/mm vers 3800 Å et 0,9 Å/mm vers 5000 Å et une résolution effective de 230000 .

Ce réseau est très lumineux et permet de réduire les temps de pause de façon considérable, puisque quelques minutes suffisent pour enregistrer les spectres. A notre connaissance,c'est la première fois qu'un tel réseau a été monté sur un spectrographe à grande résolution.

Les spectres sont photographiés sur films KODAK « Spectrum Analysis n° 1 » et SC 7 et ILFORD HP 4 et sur plaques KODAK 103 a0 , 103 0 , 103 sf et ILFORD Q 2 .

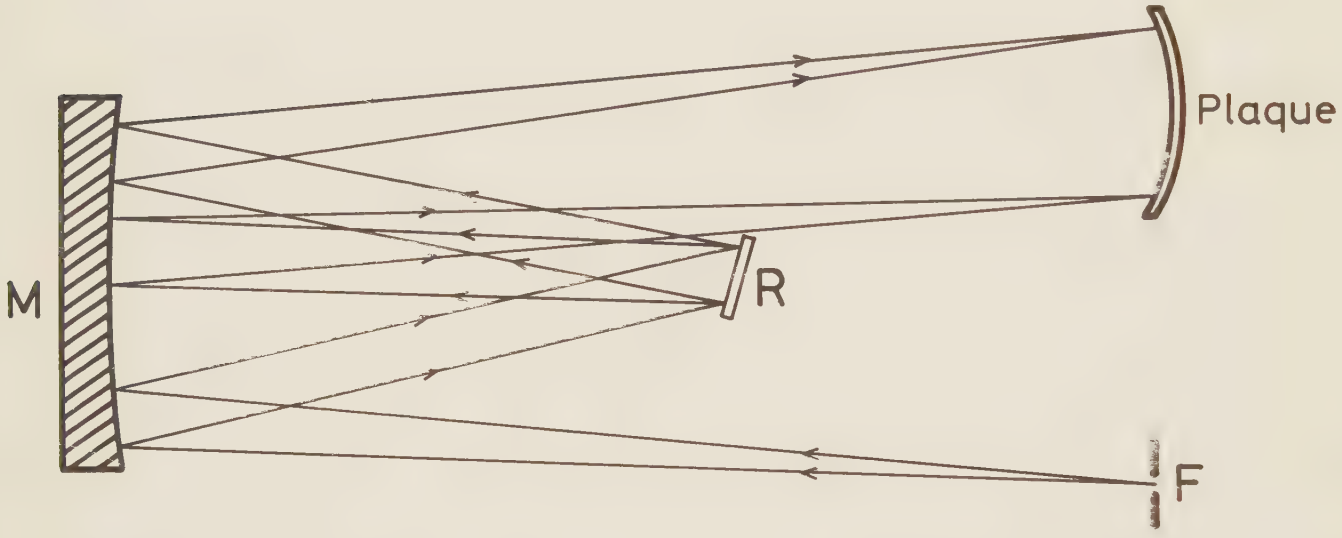


FIGURE 8 - Schéma du montage « EBERT »

CHAPITRE II

ANALYSE DU SYSTEME $c'\ ^1\Pi - a\ ^1\Delta$

Nous avons vu qu'une tentative d'analyse du spectre de AsF entre 3000 et 5500 Å avait été faite par PANNETIER, DESCHAMPS et GUILLAUME (1 - 3). Mais l'absence d'isotopes des atomes d'arsenic et de fluor et le très grand nombre de bandes enchevêtrées sur des spectres pris à faible dispersion les ont empêchés d'aboutir à une analyse indiscutable. Nous reprenons donc leur étude à grande résolution ce qui nous permet de baser nos conclusions sur l'analyse de la structure fine d'un grand nombre de bandes.

I - OBTENTION DU SPECTRE

Les bandes du monofluorure d'arsenic apparaissent dans une décharge type Schüler véhiculée par l'argon à travers les vapeurs du trifluorure d'arsenic. La tension appliquée est de 5000 V pour une intensité de 100 mA , la pression du gaz rare de 5 Torr, la quantité de AsF_3 introduite restant très faible. Le spectre est photographié :

- à moyenne dispersion à l'aide des spectrographes « HILGER » Large à optique de quartz ou de verre (dispersion inverse : 10 Å/mm à 3700 Å ; 7 Å/mm à 4500 Å) et « REOSC » type HA dans le visible (dispersion inverse : 3,5 Å/mm à 5000 Å) . Ce sont sur les spectres obtenus à l'aide de ces deux appareils que nous effectuons les mesures des têtes de bandes, car elles y apparaissent beaucoup plus nettement que lorsque la dispersion est trop élevée.

- à grande dispersion à l'aide des spectrographes « REOSC » type UVGR dans l'ultraviolet (dispersion inverse : 1 Å/mm vers 3800 Å) et « JARREL-ASH » de 3,40 mètres de distance focale équipé soit du réseau holographique à 3000 traits/mm que nous utilisons au dessus de 3700 Å , soit du réseau à 288 traits/mm travaillant dans les ordres élevés, employé au dessous de 3700 Å .

Le spectre est photographié sur plaques KODAK 103 a0. Les raies de référence sont celles émises par l'arc au fer. Les nombres d'onde sont déterminés à 0,05 cm^{-1} près par un programme de moindres carrés.

II - DESCRIPTION DU SPECTRE

Le spectre contient un très grand nombre de bandes dégradées vers le rouge et situées entre 3300 et 5600 Å (figure 9). Comme on peut le voir, les bandes de plusieurs systèmes y sont enchevêtrées ; nous analysons ici le système le plus intense dont les bandes sont comprises entre 3500 et 4500 Å .

III - ANALYSE VIBRATIONNELLE

Elle est résumée dans le schéma de Deslandres du tableau II . Nous y portons les nombres d'onde des origines et dans le cas où une analyse rotationnelle n'a pas été possible nous indiquons les nombres d'onde relatifs aux têtes de bandes. Les bandes les plus intenses se placent sur la parabole de Franck-Condon; nous observons également une parabole secondaire comme cela se produit souvent lorsque les deux états impliqués dans la transition ont des distances internucléaires très différentes. Ces bandes sont dûes à des transitions faisant intervenir les maximums secondaires des fonctions d'onde relatives aux états impliqués (12).

Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, toutes les bandes comportent une branche Q intense dont les nombres d'onde vérifient la relation

$$Q(J) = \nu_0 + (B' - B'')\, J(J+1)$$

en négligeant le terme en $(D' - D'')\, J^2\, (J+1)^2$. Nous déterminons graphiquement les origines ν_0 en construisant les droites

$$Q(J) = f\,[\,J(J+1)\,] \quad .$$

Nous les utilisons pour construire le schéma de Deslandres du tableau II .

Calcul des constantes

A partir des origines, nous calculons les constantes vibrationnelles par une méthode de moindres carrés. Nous obtenons une bonne représentation à l'aide d'un polynome de degré trois en v' et v'' :

$$\nu\ (cm^{-1}) \quad 25425{,}99 + 399{,}38\,(v' + 1/2) - 1{,}34\,(v' + 1/2)^2 - 0{,}015\,(v' + 1/2)^3$$
$$- 694{,}48\,(v'' + 1/2) + 3{,}09\,(v'' + 1/2)^2 - 0{,}002\,(v'' + 1/2)^3 \quad .$$

Le terme en $\omega_e\, y_e$ n'est important que pour l'état supérieur. L'écart entre les valeurs obser-

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		25675,52 [3]	26069,33 [5]	26460,15 [5]	26848,03 [5]	27232,86 [5]	27614,48 [4]	27992,80 [3]	28367,65 [2]	28736+ [2]
		393,81	390,82	391,88	387,88	381,62	378,32	374,85		
		688,32	688,28	688.27	688.30					
1		24987,20 [5]	25381,05 [5]	25771,88 [4]	26159,73 [3]			27302+ [1]	27679+ [1]	28050- [1]
		682,15	682,15							
		393,85	393,85	387,85						
2	23908,45 [3]	24305,05 [4]	24698,90 [4]	25089+ [2]		25862+ [3]	26244,02 [2]	26622+ [0]		
	676,02	676,00								
	396,60									
3	23232,43 [3]	23629,05 [3]		24415+ [1]	24804+ [3]	25186+ [1]				
	669,83									
	396,62									
4	22562,60 [3]	22961+ [1]		23744,00 [3]	24133+ [3]					
	663,70									
5	21898,90 [2]		22688+ [1]							
6	21239+ [0]	21638+ [2]	22034+ [1]							
-	Masquée									
8	1994+ [1]									

TABLEAU II - Schéma de DESLANDRES du système $c'^1\Pi - a\ ^1\Delta$

nombres d'onde des têtes de bandes

[ ] intensité visuelle (échelle 0 à 5)

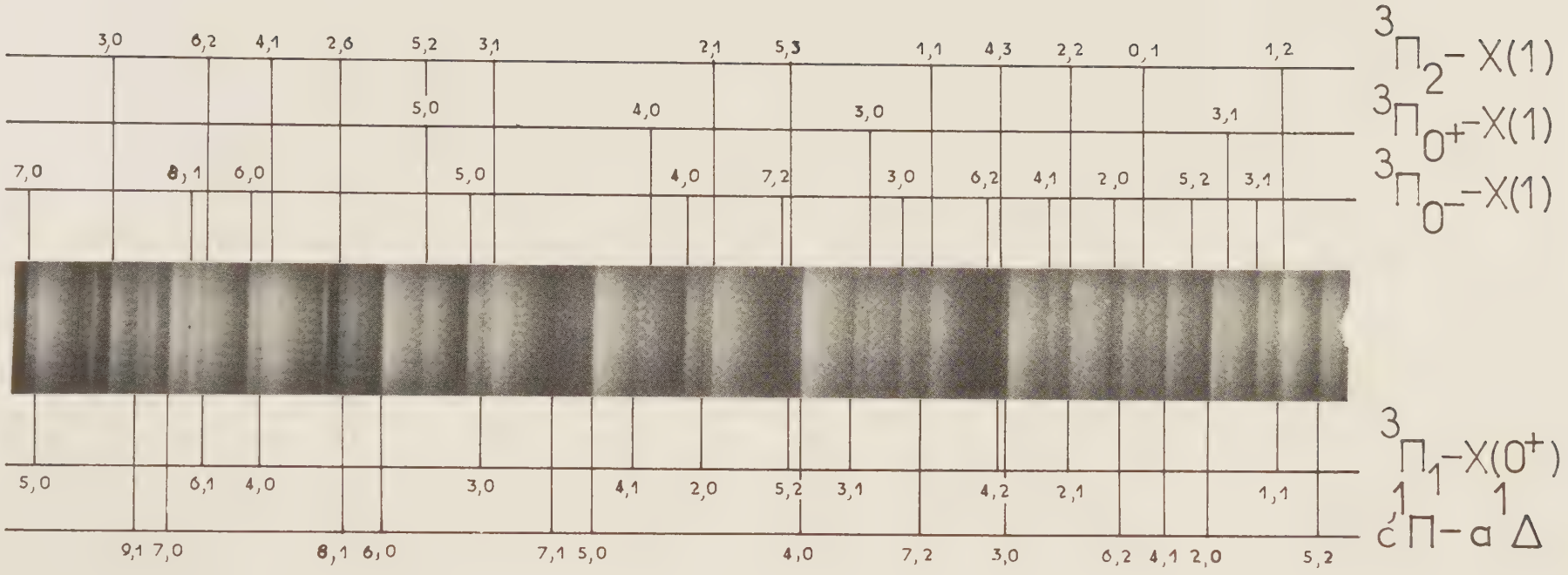


FIGURE 9 - Reproduction du spectre électronique de AsF
entre 3539,6 et 3865,6 Å.

vées et les valeurs calculées reste toujours inférieures à 0,08 cm^{-1} . A l'aide de cette équation nous pouvons vérifier que la position théorique des autres bandes correspond approximativement à la valeur du nombre d'onde des têtes.

Les facteurs de Franck-Condon sont regroupés dans le tableau III. Ils sont calculés à partir d'un programme de Morse et rendent bien compte des intensités observées, ce qui justifie la numérotation vibrationnelle.

V'' \ V'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0,07	0,16(M)	0,26(F)	0,35(F)	0,40(F)	0,42(F)	0,39(F)	0,35(M)	0,28(f)	0,22(f)	0,16
1	0,16	0,30(F)	0,37(F)	0,35(F)	0,23(M)	0,07	0,10	0,24(f)	0,32(f)	0,35(f)	0,33
2	0,27(M)	0,38(F)	0,31(F)	0,12(M)	0,10	0,25(M)	0,28(f)	0,20(f)	0,05	0,11	0,24
3	0,36(M)	0,35(M)	0,11	0,16(f)	0,28(M)	0,21(f)	0,03	0,16	0,25	0,23	0,11
4	0,41(M)	0,23(f)	0,12	0,28(M)	0,17(M)	0,06	0,23	0,22	0,08	0,10	0,22
5	0,43(f)	0,04	0,27(f)	0,20	0,07	0,24	0,18	0,03	0,20	0,22	0,10
6	0,40(f)	0,14(f)	0,29(f)	0,00	0,24	0,17	0,08	0,22	0,16	0,03	0,18
7	0,34	0,28	0,17	0,20	0,21	0,06	0,23	0,13	0,10	0,21	0,14
8	0,27(f)	0,35	0,01	0,28	0,03	0,23	0,14	0,11	0,21	0,08	0,12
9	0,20	0,36	0,18	0,21	0,17	0,20	0,08	0,22	0,06	0,16	0,19
10	0,14	0,32	0,30	0,04	0,26	0,02	0,23	0,09	0,16	0,18	0,02

TABLEAU III - Facteurs de Franck-Condon de la transition c' $^1\Pi$ – a $^1\Delta$.
L'intensité visuelle des bandes est indiquée ( ) :
f (faible) M (moyenne) F (forte)

IV - ANALYSE ROTATIONNELLE .

Toutes les bandes contiennent une branche Q intense , une branche R et une branche P. (Figure 10 a) .

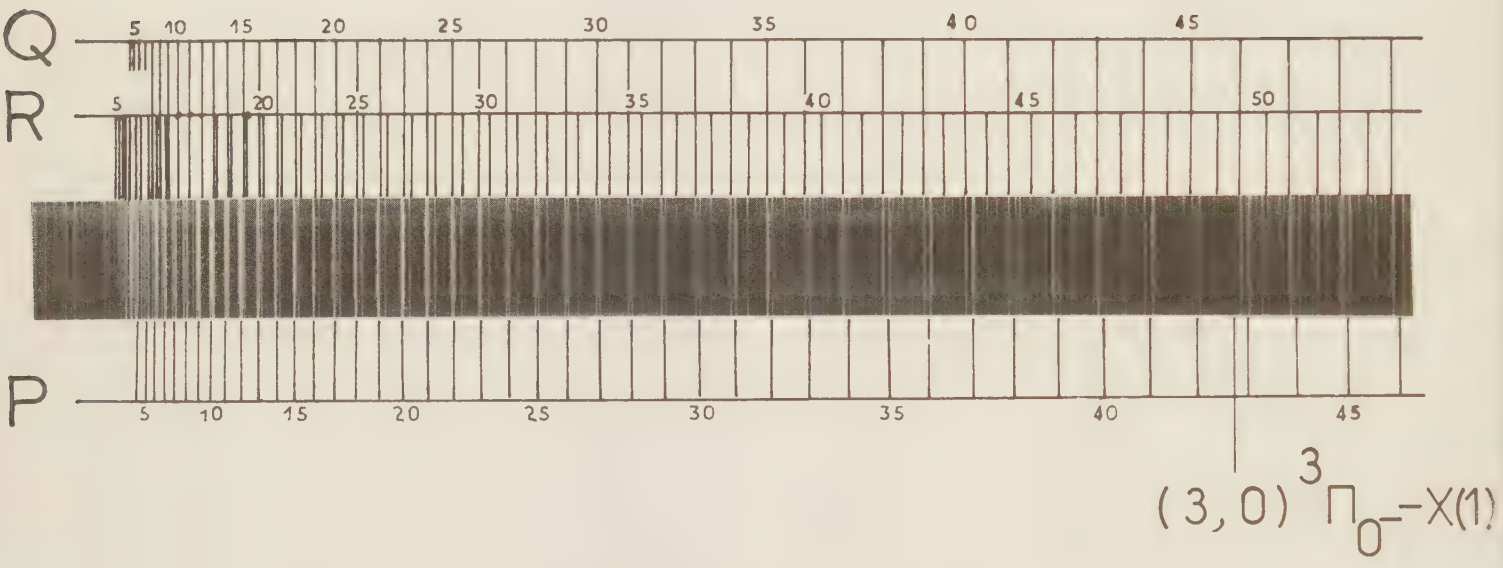


FIGURE 10 a - Reproduction partielle de la bande (4,0) du système c' $^1\Pi$ – a $^1\Delta$

La numérotation relative en J est obtenue à partir des différences premières

$$\Delta_1 F'(J) = R(J) - Q(J) = Q(J+1) - P(J+1)$$

$$\Delta_1 F''(J) = R(J) - Q(J+1) = Q(J) - P(J+1)$$

qui doivent être égales entre elles à l'intérieur d'une bande. Nous vérifions que les différences secondes

$$\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J)$$

$$\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$$

sont les mêmes pour les bandes ayant même niveau vibrationnel supérieur ou inférieur.

La numérotation absolue en J est obtenue à partir de la relation

$$\Delta_2 F = C^{te} (J+1/2) ;$$

nous portons donc sur un graphique les valeurs de $\Delta_2 F(J)$ en fonction de J ; la droite doit passer par $J = -1/2$ (figure 10 b) .

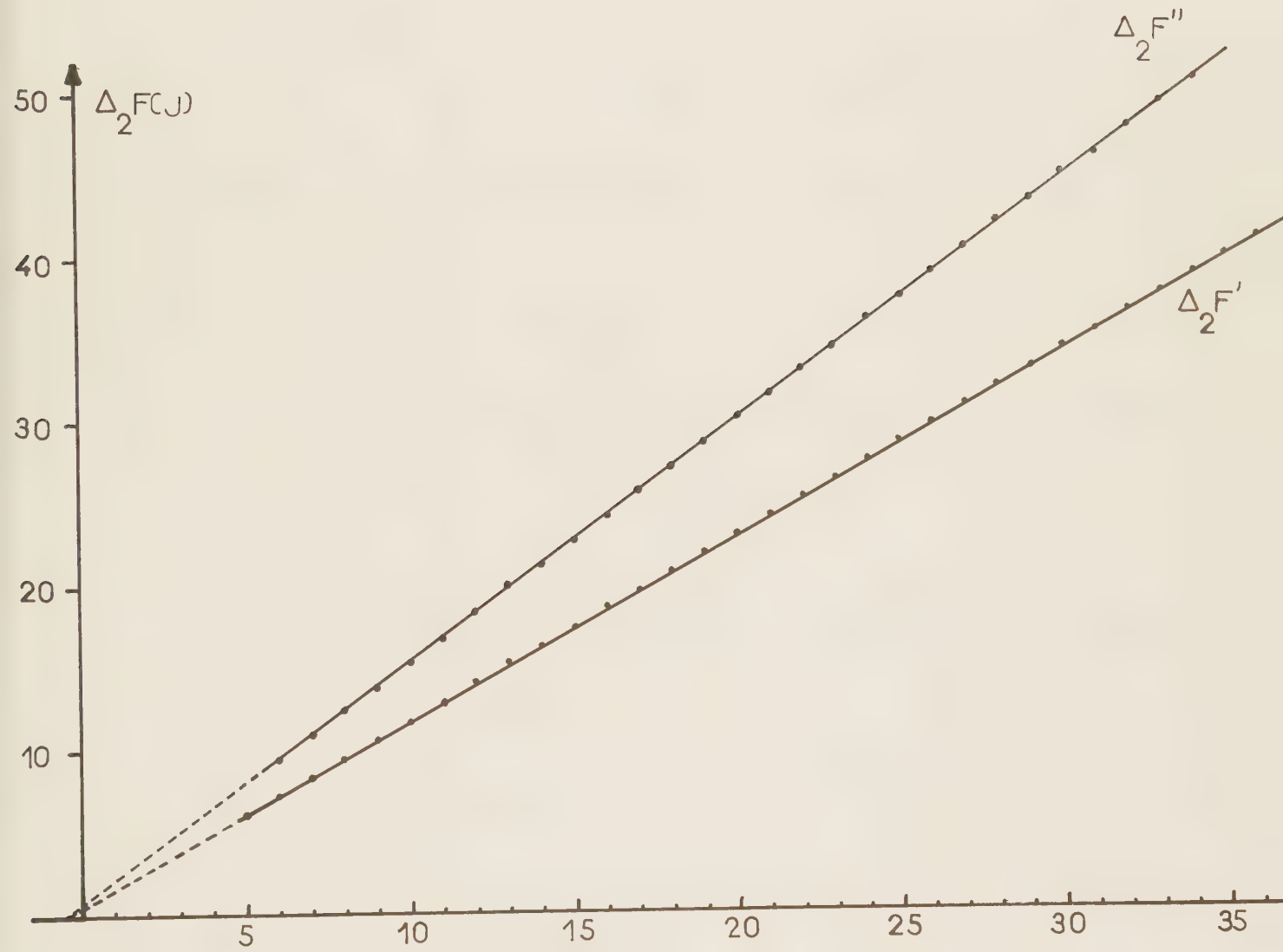


FIGURE 10 b – Détermination graphique de la valeur absolue en J pour la bande (5,0) du système $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$.

Nous analysons les bandes (8,0), (7,0), (6,0), (6,2), (5,0),(4,0), (4,1), (3,0), (3,1), (3,4),(2,0) (2,1), (2,2), (1,0), (1,1), (1,2), (1,3), (0,2), (0,3), (0,4) et (0,5).
Les nombres d'onde des raies de ces bandes sont consignés dans les tableaux **IV a - IV u** (pages 31 à 51).

Calcul des constantes

Elles sont calculées par une méthode de moindres carrés à partir des différences secondes

$$\Delta_2 F = 4 B (J + 1/2) - 8 D (J + 1/2)^3$$

Lorsque plusieurs différences sont connues pour une même valeur de J, nous utilisons la valeur moyenne. Les valeurs de B_e et D_e sont déterminées par voie graphique à partir des relations

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2)$$

$$D_v - D_e + \beta_e (v + 1/2) \quad \text{(figures 11 a et 11 b)}.$$

La distance internucléaire à l'équilibre est ensuite calculée à partir de l'expression

$$r_e = \frac{4{,}1061}{\sqrt{\mu_i B_e}} \quad (\text{Å})$$

où μ_i est la masse réduite. Les constantes de tous les niveaux analysés ainsi que les constantes vibrationnelles calculées plus haut sont contenues dans le tableau **V**

	$c'\,^1\Pi$	$a\,^1\Delta$
B_0	0,2923	0,3694
B_1	0,2903	0,3669
B_2	0,2886	0,3643
B_3	0,2868	0,3618
B_4	0,2851	0,2593
B_5	0,2831	0,3570
B_6	0,2814	
B_7	0,2792	
B_8	0,2774	
B_e	0,2932	0,3707
α_e	0,0018	0,0026
D_e	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
β_e		$9 \cdot 10^{-9}$
ω_e	399,38	694,48
$\omega_e x_e$	1,34	3,09
$\omega_e y_e$	- 0,015	0,002
T_e	32479,48	7053,49
r_e [Å]	1,948	1,732

TABLEAU V - Constantes vibrationnelles et rotationnelles des états $c'\,^1\Pi$ et $a\,^1\Delta$ (en cm^{-1})

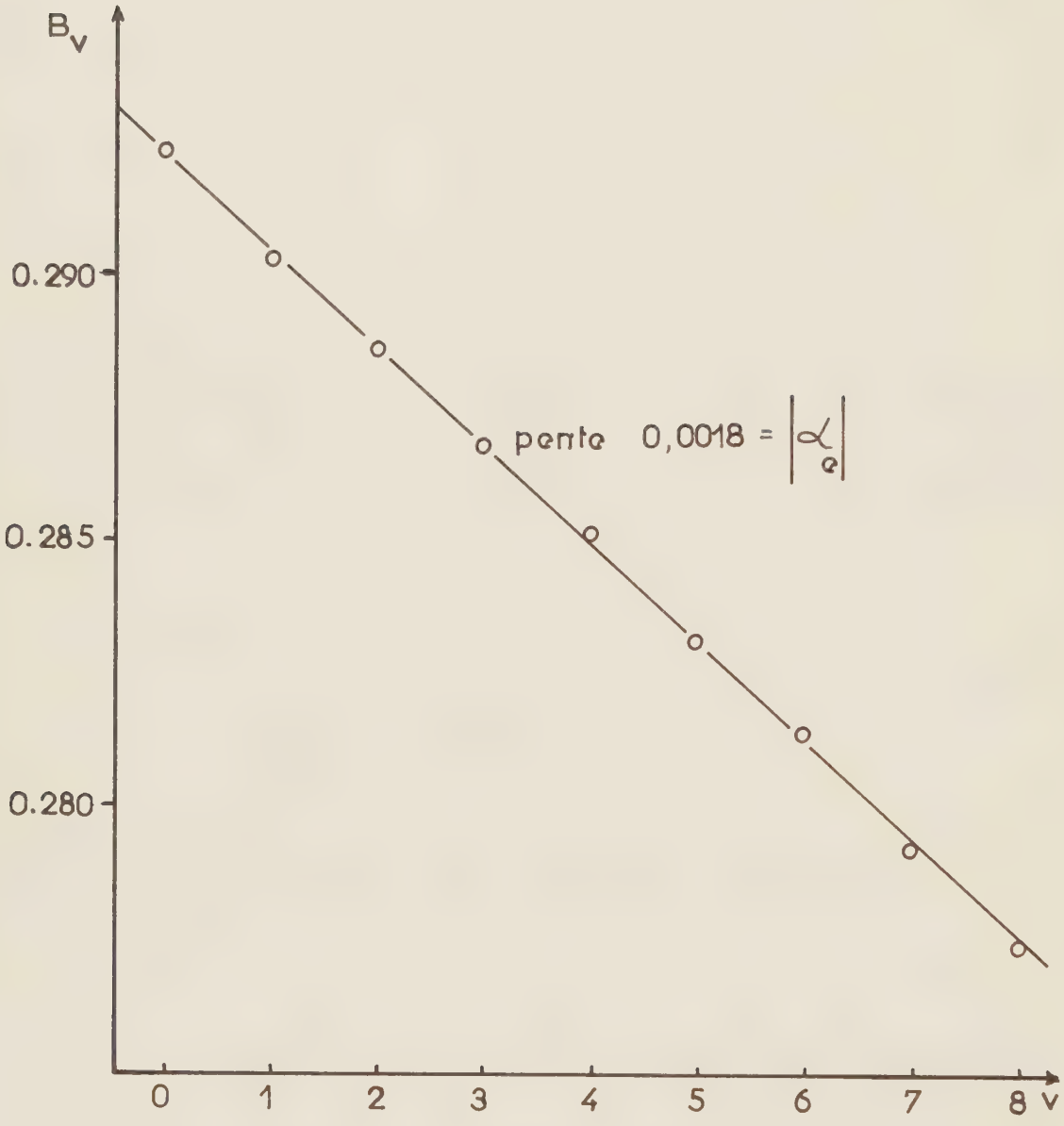


FIGURE 11a - Détermination de B_e et de α_e de l'état $c'\ ^1\Pi$.

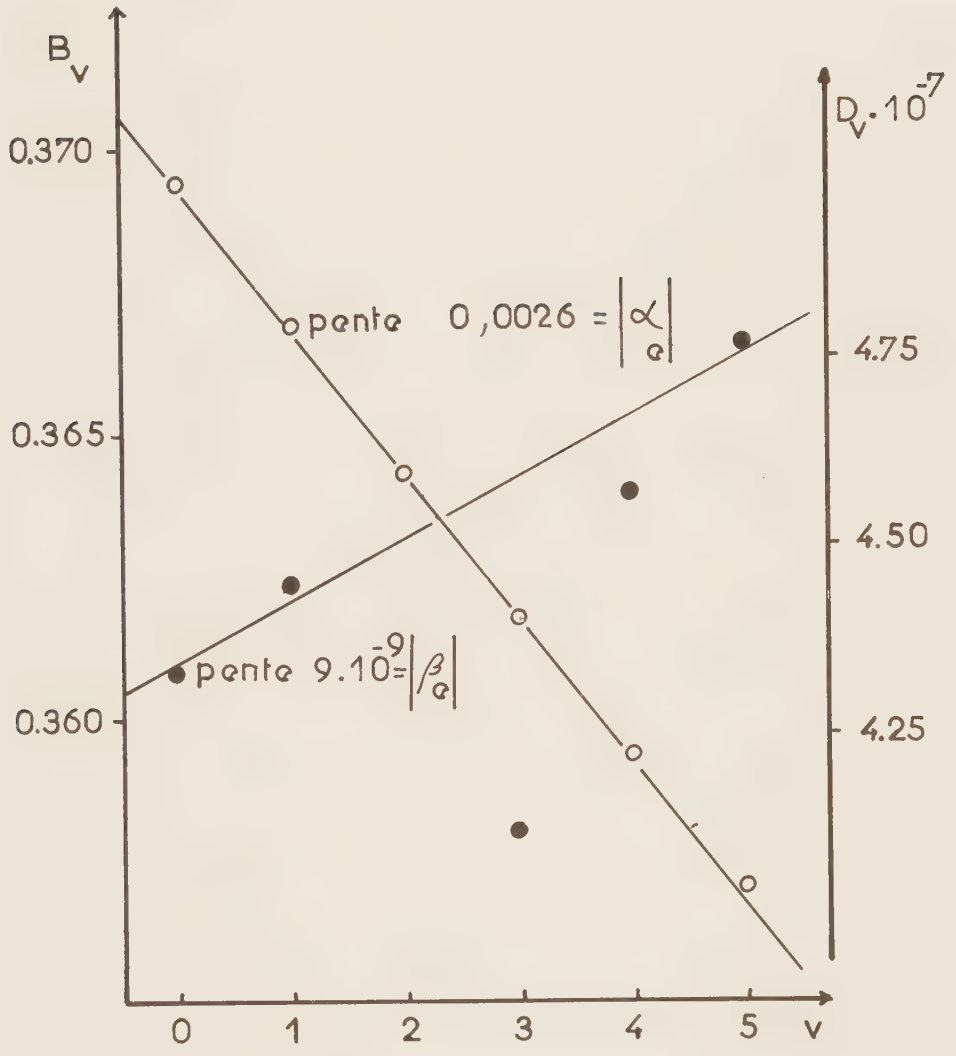


FIGURE 11 b - Détermination de B_e , α_e , D_e et β_e de l'état a $^1\Delta$.

V - NATURE DE LA TRANSITION

JONES et ses collaborateurs ont déterminé les constantes de l'état a $^1\Delta$ à partir des transitions c $^1\Pi$ - a $^1\Delta$ et d $^1\Pi$ - a $^1\Delta$ (5) . Ils trouvent en cm^{-1} : $\omega_e = 694,44$; $\omega_e x_e = 3,06$; $B_e = 0,3707$; $\alpha_e = 0,0025$; $D_e = 4,4 \cdot 10^{-7}$ et $\beta_e = 9 \cdot 10^{-9}$.
En les comparant à nos valeurs (tableau V) nous en déduisons que l'état inférieur de la transition étudiée est l'état a $^1\Delta$. Comme par ailleurs chaque bande a trois branches Q , R et P , ce système ne peut correspondre qu'à une transition pour laquelle $\Delta\Lambda = \pm 1$; par conséquent l'état supérieur est un état $^1\Pi$ ou $^1\Phi$. Comme les bandes ne sont pas suffisamment résolues au voisinage de l'origine, l'étude de ce système ne nous permet pas de trancher entre ces deux possibilités. Nous verrons néanmoins dans le chapitre suivant que l'état supérieur c' transite également vers l'état b $^1\Sigma^+$. Nous en déduisons qu'il s'agit d'un état singulet Π que nous appelons c' $^1\Pi$. Le système que nous venons d'étudier est donc c' $^1\Pi$ - a $^1\Delta$.

Le schéma d'une telle transition est représenté sur la figure 12 (nous utiliserons la notation de KOPP et HOUGEN tout au long du présent travail) . Les niveaux e et f sont ceux dont la parité est définie respectivement par $(-1)^J$ et $-(-1)^J$.

KRONIG (1928) et VAN VLECK (1929) montrent que pour un état avec $\Lambda \neq 0$ et si l'on tient compte de l'interaction du moment cinétique orbital avec la rotation de la molécule, l'expression des niveaux d'énergie s'écrit :

$$F_i(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 + \ldots\ldots + \Phi_i(J) \qquad (II-1) \quad (13-14)$$

où l'indice i remplace l'indice e ou f . Le terme $\Phi_i(J)$ est une correction représentée par :

$$\Phi_i(J) = \kappa_i + \delta_i J(J+1) + \mu_i J^2 (J+1)^2 + \ldots\ldots \qquad (II-2)$$

avec $\delta_i \gg \mu_i$, κ_i étant de l'ordre de δ_i , ainsi en négligeant κ_i on peut écrire

$$F_i(J) = B_v^i J(J+1) - D_v^i J^2 (J+1)^2 \qquad (II-3)$$

B_v^i et D_v^i sont les constantes effectives données par les relations

$$B_v^i = B_v + \ldots_i$$

$$D_v^i = D_v + \mu_i$$

la différence ($\delta_e - \delta_f$) étant du même ordre de grandeur que δ_e ou δ_f , pour un état $^1\Pi$ le terme en ($\mu_e - \mu_f$) peut être négligé ce qui conduit à écrire

$$\Delta \nu_{ef} \ (J) = F_e \ (J) - F_f \ (J) = q \ J \ (J+1) \qquad (II-4)$$

où $$q = B_v^e - B_v^f = \delta_e - \delta_f \ .$$

Ces auteurs montrent en plus que dans le cas d'un état singulet $\Delta \ \delta_e \approx \delta_f$; le dédoublement Λ est donc proportionnel à $J^2 \ (J+1)^2$ avec la constante de proportionnalité $(\mu_e - \mu_f) \ll \delta_i$. Le dédoublement d'un état $^1\Delta$ est donc généralement petit par rapport à celui d'un état $^1\Pi$. Nous devrions donc observer un dédoublement des raies dans les trois branches pour des valeurs élevées de J. Nous ne voyons rien jusqu'à $J = 60$, ce qui montre que le dédoublement de l'état c' $^1\Pi$ est très faible .

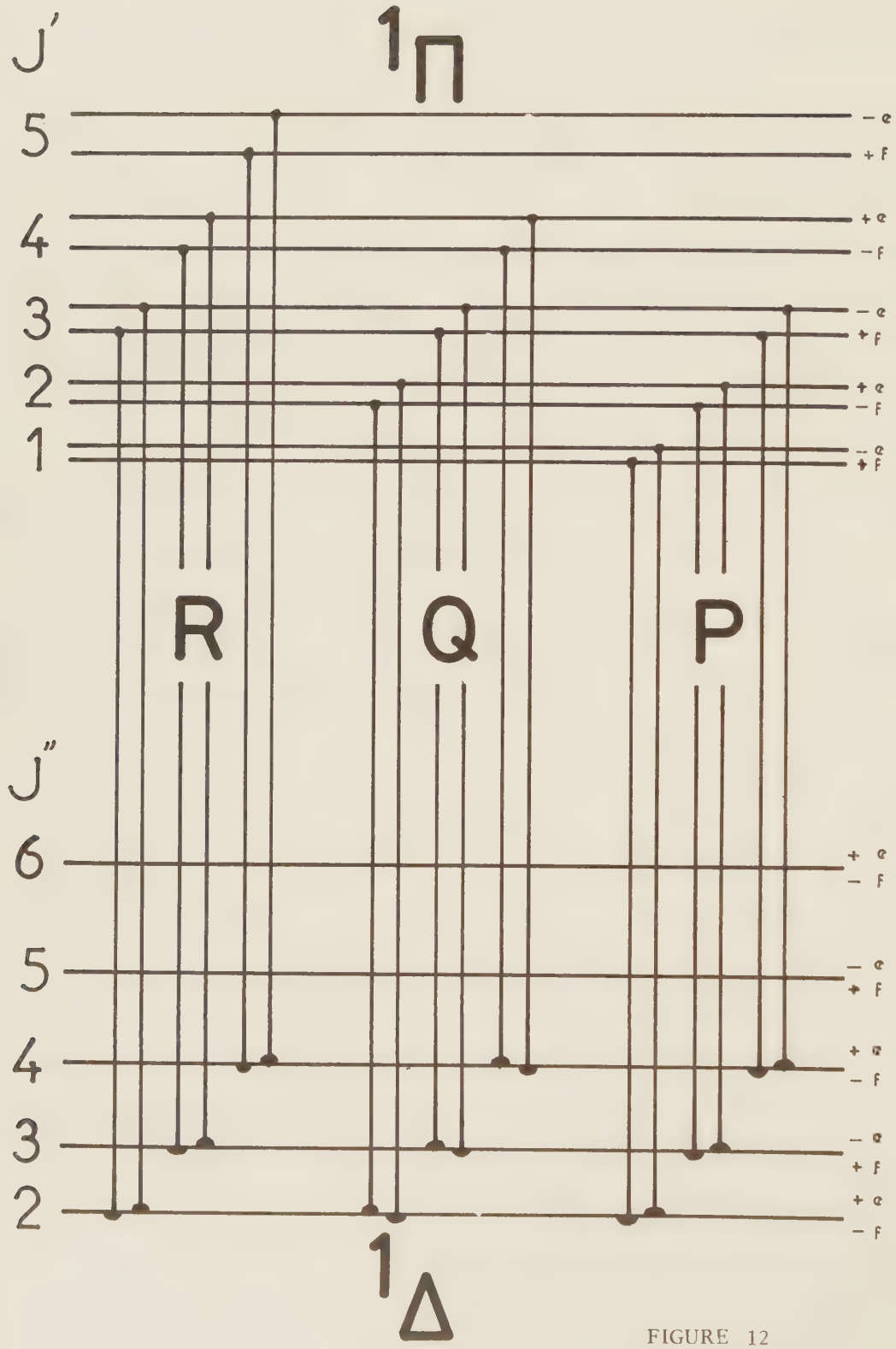


FIGURE 12

Schéma d'une transition $^1\Pi - {}^1\Delta$

TABLEAU IV a

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (8,0) de la transition $c' {}^1\Pi - a {}^1\Delta$.

* raies superposées .

J	R	Q	P
2		28367,09	28366,00 *
3		66,50 *	64,88 *
4		65,81	63,58 *
5		64,88 *	62,09 *
6		63,77	60,43 *
7		62,48	58,60 *
8	28366,00 *	61,00	56,57 *
9	64,88 *	59,34 *	54,35 *
10	63,58 *	57,49 *	51,95 *
11	62,09 *	55,45	49,37 *
12	60,43 *	53,24	46,60 *
13	58,60 *	50,84	43,64 *
14	56,57 *	48,26 *	40,50 *
15	54,35 *	45,48 *	37,17 *
16	51,95 *	42,54	33,67
17	49,37 *	39,39	29,97
18	46,60 *	36,08	26,09
19	43,64 *	32,58	22,01
20	40,50 *	28,86	17,79
21	37,17 *	24,99	13,37
22	33,67 *	20,93	08,75
23	29,97 *	16,68	03,94
24	26,09 *	12,22	28298,97
25	22,01 *	07,62	93,79
26	17,71 *	02,80	88,41 *
27	13,26 *	28297,81 *	82,88
28	08,64	92,64	77,15 *
29	03,81	87,27 *	71,26 *
30	28298,82 *	81,72 *	65,16
31	93,63 *	75,96	58,87
32	88,24	70,06	52,40
33	82,67 *	63,93	45,76
34	76,92	57,65	38,92
35	70,99 *	51,20	31,88
36	—	44,48 *	
37	58,54	37,62 *	
38	52,03 *	30,59	
39		23,36	
40		15,92	
41		08,25	
42		00,45	
43		28192,46 *	
44		84,27	
45		75,91	

J	R	Q	P
2		27992,20 *	
3		91,66	
4		90,93 *	
5	27993,35	90,05 *	
6	92,87	88,98 *	
7	92,20 *	87,70	27983,81
8	91,24 *	86,27	81,81
9	90,23	84,63	79,62
10	88,98 *	82,83	77,26
11	87,54	80,87	74,73
12	85,93	78,70	72,00
13	84,17	76,35	69,10
14	82,19	73,83	66,02
15	80,03	71,12	62,77
16	77,71	68,23	59,29
17	75,20 *	65,13	55,69
18	72,50	61,82	51,86
19	69,63	58,47	47,87
20	66,56	54,86	43,71
21	63,36	51,06	39,35
22	59,90	47,09	34,83
23	56,29	42,94 *	30,11
24	52,51	38,59	25,22
25	48,54	34,06	20,14
26	44,39	29,36	14,87
27	40,06	24,46	09,44
28	35,55	19,40	03,83
29	30,83	14,15	27898,04
30	25,96	08,73	92,04
31	20,90	03,12	85,88
32	15,67	27897,31	79,54
33	10,22	91,35	73,00
34	04,61	85,19	66,29
35	27898,83	78,84	59,39
36	92,84	72,30	52,32 *
37	86,67	65,59	45,06
38	80,32	58,69	37,59 *
39	73,80	51,61	29,95
40	67,05	44,34 *	22,14 *
41	60,17	36,89	14,17
42	53,08	29,26	05,97 *
43	45,82	21,43	27797,61 *
44	38,34	13,42	89,06
45	30,69	05,23 *	80,30 *
46	22,88	27796,86 *	71,41
47	14,82	88,29	62,31
48		79,58	53,03
49		70,63 *	43,55
50		61,49 *	
51		52,19 *	
52		42,73 *	
53		33,06 *	
54		23,24 *	
55		13,31 *	
56		02,96	

TABLEAU IV b

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (7,0)
de la transition $c' \, {}^1\Pi - a \, {}^1\Delta$.

* raies superposées.

J	R	Q	P
5		27611,83	27609,01
6		10,76	07,41
7	27614,04	09,56 *	05,59
8	13,20	08,13	03,61
9	12,15	06,53	01,48
10	10,94 *	04,78	27599,15
11	09,56	02,83	96,65
12	08,00	00,71	93,96
13	06,30	27598,42	91,10
14	04,37	95,93	88,08
15	02,29	93,29	84,87
16	00,01	90,47	81,47
17	27597,58	87,47	77,92
18	94,96	84,29	74,16
19	92,15	80,93	70,23
20	89,19	77,39	66,13
21	86,02	73,67	61,87
22	82,69	69,76	57,40
23	79,18	65,69	52,78
24	75,49	61,45	47,96
25	71,65	57,03	42,97
26	67,57	52,41	37,80
27	63,35	47,63	32,40
28	58,91	42,67	26,94
29	54,37	37,52	21,23
30	49,70	32,18	15,37
31		26,69	09,47
32		21,01	
33		15,15	
34		09,09	

TABLEAU IV c

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (6,0) de la transition $c' \, {}^1\Pi - a \, {}^1\Delta$.

* raies superposées .

J	Q	P
17	26218,61	
18	15,56	
19	12,37	
20	09,02	
21	05,50	
22	01,85	
23	26198,03	26185,16
24	94,04	—
25	89,87	75,85
26	85,53	70,96
27	81,04	65,90
28	76,35	60,66
29	71,51	55,26
30	66,53	49,71
31	61,33	43,97
32		38,08
33		31,99
34		25,75
35		19,35
36		12,78
37		06,05
38		26099,15

TABLEAU IV d

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (6,2) de la transition $c' {}^1\Pi - a {}^1\Delta$.

J	R	Q	P
3		27231,75 *	27229,99
4		31,13	28,84
5	27233,66	30,27	27,46
6	33,23	29,23	25,82
7	32,56	28,00	24,06
8	31,75 *	26,66	22,11
9	30,74	25,09 *	19,98
10	29,59	23,37	17,72
11	28,26	21,48	15,25
12	26,79	19,40	12,62
13	25,10 *	17,18	09,80
14	23,25	14,75	06,82
15	21,20	12,15	03,67
16	19,00	09,40	00,33
17	16,61	06,45	27196,85
18	14,08	03,37	93,19
19	11,36	00,07	89,32
20	08,48	27196,62	85,29
21	05,41	93,02	81,07 *
22	02,17	89,19	76,75 *
23	27198,76	85,20	72,24 *
24	95,17	81,07 *	67,55 *
25	91,40	76,75 *	62,60
26	87,48	72,24 *	57,56
27	83,36	67,55 *	52,33
28	79,06	62,71	46,93
29	74,60	57,69	41,31 *
30	69,97	52,50	35,58 *
31	65,16	47,12 *	29,65
32	60,17	41,58	23,55
33	55,02	35,87	17,27
34	49,68	29,98	10,81
35	44,15	23,90	04,18
36	38,47	17,66	27097,33 *
37	32,60	11,23	90,41
38	26,56	04,62	83,25
39	20,34	27097,86 *	75,95
40	13,95	90,91	68,41
41	07,38	83,79	60,72
42	00,62	76,48 *	52,89
43	27093,70	68,98	44,82
44	86,57	61,33	36,65
45	79,31	53,48	28,27
46	71,86 *	45,50	19,71
47	64,22	37,31	10,95
48	56,41	28,95	02,02
49	48,40	20,39	
50		11,68	
51		02,77	

TABLEAU IV e

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (5,0) de la transition $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$.

* raies superposées.

TABLEAU IV f

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (4,0)
de la transition $c'^1\Pi - a\ ^1\Delta$.

* raies superposées.

J	R	Q	P
3		26847,03 *	
4	26849,21	46,32	26844,05
5	48,91	45,46	42,62
6	48,48	44,47	41,06
7	47,86	43,31	39,29
8	47,03 *	41,92	37,41
9	46,14	40,46	35,29
10	45.02	38,77 *	33,04
11	43,72	36,88 *	30,60
12	42,26	34,83 *	27,98
13	40,61	32,63	25,16
14	38,77 *	30,30	22,24 *
15	36,88 *	27,79	19,17 *
16	34,83 *	25,09	15,96 *
17	32,52	22,24 *	12,54 *
18	29,97	19,17 *	08,98 *
19	27,33	15,96 *	05,24 *
20	24,51	12,54 *	01,23
21	21,53	08,98 *	26797,11
22	18,40	05,24 *	92,82
23	15,06	01,37	88,34
24	11,58	26797,32	84,47
25	07,91	93,12	78,93
26	04,08	88,72	73,98
27	00,81	84,17	68,45
28	26795,89	79,42	63,53
29	91,54	74,51	58,07
30	87,03	69,43	52,42
31	82,35	64,18	46,62
32	77,49	58,77	40,63
33	72,46	53,17	34,47
34	67,26	47,41	28,14
35	61,88	41,49	21,64
36	56,34	35,36	15,00
37	50,62	29,11	08,10
38	44,70	22,63	01,12
39	38,65	16,01	26693,95
40	32,41	09,22	86,59
41	26,02	02,25	79,05
42	19,43	26695,10	71,38
43	12,65	87,81	63,49
44	05,66	80,31	55,44
45	26698,63	72,64	47,26
46	91,36	64,82	38,70
47	83,88	56,84	30,25
48	76,27	48,62	21,60
49	68,46	40,32	12,65
50	60,42	31,76	03,60
51	52,28	23,04	26594,31
52	43,85	14,16	84,91
53	35,57	05,11	75,31
54	26,86	26595,87	65,52
55		86,49	55,54
56		76,76	45,48
57		67,11	
58		57,22	
59		47,13	
60		36,83	
61		26,36	
62		15,70	

J	Q
8	26153,82
9	52,34
10	50,71
11	48,92
12	46,97
13	44,82
14	42,54
15	40,03
16	37,42
17	34,62
18	31,70
19	28,61
20	25,30
21	21,87
22	18,25
23	14,50
24	10,55
25	06,43
26	02,18
27	26097,74
28	93,17
29	88,39
30	83,47
31	78,38
32	73,13
33	67,68
34	62,05 *
35	56,34
36	50,39
37	44,29 *
38	38,10 *
39	31,67 *

TABLEAU IV g

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (4,1) de la transition $c'\ ^1\Pi - a\ ^1\Delta$.

* raies superposées.

J	R	Q	P
2		26459,66	
3		59,15	
4		58,45	
5		57,62	
6		56,66	
7		55,50	
8		54,19	
9	26458,45	52,71	
10	57,38	51,06	
11	56,13	49,25	
12	54,73	47,27	
13	53,16	45,16 *	26437,85
14	51,44	42,82 *	34,84 *
15	49,49	40,28 *	31,72
16	47,48	37,65	28,53
17	45,16 *	34,84 *	25,14
18	42,82 *	31,87	21,61
19	40,28 *	28,75	17,88
20	37,50	25,48	14,01
21	34,62	21,97	09,97
22	31,55	18,35	05,76
23	28,29	14,54	01,39
24	24,89	10,58	26396,86
25	21,33	06,44	92,15
26	17,61	02,14	87,27
27	13.70	26397,67	82,26
28	09,62	93,03	77,05
29	05,39	88,23	71,68
30	00,99	83,26	66,15
31	26396,42	78,15	60,45
32	91,67	72,84	54,58
33	86,76	67,38 *	48,52 *
34	81,71	61,75 *	42,30
35	76,46	55,93 *	35,93
36	71,11	49,90 *	29,36
37	65,48	43,78	22,68
38	59,73	37,47	15,85 *
39	53,81	30,99	08,78
40	47,73	24,33 *	01,57
41	41,45	17,55	26294,20
42	34,98	10,53	86,59
43	28,39	03,40	78,95
44	21,65 *	26296,05	71,07
45	14,74 *	88,58	63,01
46	07,59	80,92	
47	00,35	73,10	
48	26292,88	65,09	
49	85,31 *		
50	77,48		

TABLEAU IV h

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (3,0) de la transition $c'^1\Pi - a\ ^1\Delta$.

* raies superposées.

J	R	Q	P
9			25759,43 *
10			57,38 *
11	25768,24		55,11 *
12	66,86	25759,43 *	52,68 *
13	65,42	57,38 *	49,96
14	63,80	55,11 *	47,12
15	61,88	52,68 *	44,15
16	59,88	50,16 *	41,01
17	57,76	47,46 *	37,71
18	55.46	44,56 *	34,25
19	52,90	41,51 *	30,63
20	50,16 *	38,28 *	26,87
21	47,46 *	34,91	22,94
22	44,56 *	31,41	18,85
23	41,51 *	27,72	14,57
24	38,28 *	23,89	10,15
25	34,81	19,85	05,59
26	31,16	15,71	00,85
27	27,40	11,37	25695,96
28	23,51	06,88	90,90
29	19,34	02,22	85,65
30	15,14	25697,40	80,27
31	10,71	92,43	74,70
32	06,14	87,28	69,00
33	01,39	81,98	63,17
34	25696,49	76,52	57,12
35	91,44	70,88	50,88
36	86,16	65,12	44,56
37	80,79	59,11	38,05
38	75,21	53,02	31,37
39	69,49	46,75	24,52
40	63,63	40,28	17,51
41	57,59	33,68	10,31
42	51,38	26,91	03,01
43	44,96	19,99	25595,49
44	38,50	12,85	87,89
45	31,80	05,61	
46	24,89	25598,16	
47	17,86	90,57	
48	10,62	82,83	
49	03,27		

TABLEAU IV i

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (3,1)
de la transition $c'\,{}^1\Pi - a\,{}^1\Delta$.

* raies superposées.

J	R	Q	P
2		23743,63	
3		43,15	
4		42,51	
5		41,82	
6		40,97	
7		39,97	23736,01 *
8		38,80	—
9		37,50	32,36
10		36,02 *	30,33
11	23741,41	34,40	28,13
12	40,21	32,71	25,78
13	38,80	30,80	23,34
14	—	28,78	20,73
15	35,81	26,61	18,00
16	34,03	24,26	15,15
17	32,13	21,82	12,10
18	30,08	19,22	08,90
19	27,89	16,45	05,59
20	25,60	13,56	02,07
21	23,11	10,49	23698,46
22	20,50	07,31	94,71
23	17,72	03,98	90,82
24	14,82	00,50	86,75
25	11,75	23696,87	82,57
26	08,52	93,09	78,22
27	05,23	89,17	73,73
28	01,67	85,10	69,06
29	23698,03	80,56	64,27
30	94,20	76,49	59,37
31	90,22	71,99	54,30
32	86,17	67,34	49,04
33	81,96	62,54	43,70
34	77,55	57,58	38,15
35	73,01	52,50	32,58
36	68,34	47,22	
37	63,50	41,81	
38	58,49	—	
39	53,39	30,56	
40	48,07		
41	42,66		
42	37,07		
43	31,35		

TABLEAU IV j

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (3,4) de la transition $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$.

* raies superposées .

J	R	Q	P
5		26066,87	26064,15
6		65,85	62,64
7		64,72	60,95
8		63,44	59,14
9		62,02 *	57,14
10		60,41	54,96
11		58,64	52,60
12		56,71	50,00
13		54,60	47,23
14		52,32	44,30 *
15	26059,14	49,90	41,26
16	57,14	47,33	38,07 *
17	54,96	44,57 *	34,77
18	52,60	41,67 *	31,29
19	50,13	38,60 *	27,64
20	47,43	35,36	23,85
21	44,64	31,95	19,87
22	41,67 *	28,42	15,73
23	38,52 *	24,68	11,43
24	35,22	20,81	06,97
25	31,70 *	16,75	02,38
26	28,08	12,54	25997,59
27	24,24	08,17	92,63
28	20,33	03,65	87,57
29	16,19	25998,95	82,25
30	11,89	94,08	76,84
31	07,45	89,05	71,23
32	02,81	83,86	65,47
33	25998,03	78,51	59,55
34	93,09	73,01	53,45
35	87,96	67,32	47,22
36	82,68	61,46	40,81
37	77,30	55,48	34,22
38	71,67	49,29	27,50
39	65,89	42,95	20,64
40	59,92	36,45	13,51
41	53,84	29,78	06,26
42	47,56	22,94	25898,85
43	41,12	15,92	91,29
44	34,52	08,76	83,55
45	27,75	01,42	75,65
46	20,77	25893,92	67,59
47		86,25	
48		78,41	
49		70,39	
50		62,34	

TABLEAU IV k

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (2,0)
de la transition $c' {}^1\Pi - a {}^1\Delta$.

* raies superposées.

J	R	Q	P
2		25381,82	
3		81,22	
4	25377,14	80,59	
5	75,83	78,75	
6	74,32	77,81	
7	72,59	76,67	
8	70,72 *	75,39	25379,80
9	68,82 *	74,01	78,75
10	66,64	72,49	—
11	64,36	70,72 *	77,70
12	61,90	68,82 *	76,33
13	59,33	66,88	74,89
14	56,54	64,64	73,28
15	53,58	62,27	71,51
16	50,56	59,75	69,59
17	47,33	57,10	67,46
18	43,90	54,29	65,25
19	40,38	51,30	62,84
20	36,63	48,14	60,30
21	32,82	44,86	57,55
22	28,74	41,39	54,69
23	24,60	37,87 *	51,68
24	20,26	34,24 *	48,50
25	15,75	30,15 *	45,13
26	11,11	26,05 *	41,63
27	06,31	21,90	37,87 *
28	01,35	17,52	34,24 *
29	25296,23	12,94	30,15 *
30	90,95	08,22	26,05 *
31	85,50	03,34	21,72
32	79,91	25298,32	17,25
33	74,18	93,12	12,65
34	68,24	87,79	07,86
35	62,20	82,26	02,95
36	55,94	76,58	25297,85
37	49,56	70,79	92,60
38	42,99	64,79	87,22
39	36,31	58,64	81,62
40	29,41	52,39	75,87
41	22,44	45,89	69,95
42	15,21	39,27	63,90
43	07,83	32,44	57,73
44	60,37	25,56	51,34
45		18,45	44,76
46		11,16	38,04
47		03,72	31,21
48		25196,20	24,16
49			16,94
50			09,61
51			02,06

TABLEAU IV ℓ

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (2,1)
de la transition $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$.

* raies superposées.

TABLEAU IV m

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (2,2) de la transition $c'^{1}\Pi - a\ ^{1}\Delta$.

* raies superposées .

J	R	Q	P
9		24692,09	24686,88
10		90,56	84,86
11		—	82,57
12		87,13	80,23
13		85,09	77,62
14	24691,66	83,01	74,93
15	89,94	80,72	72,08
16	88,09	78,31	69,07
17	86,12	75,74	66,01
18	83,98	72,98	62,60
19	81,63	70,11	59,21
20	79,21	67,15	55,60
21	76,62	63,94	51,84
22	73,83	60,61	47,94
23	70,93	57,14	43,88
24	67,90	53,48	39,67
25	64,66	49,70	35,29
26	61,25	45,79	30,76
27	57,78	41,65	26,11
28	54,10	37,38	21,29
29	50,28	32,99	16,32
30	46,26	28,44	11,17
31	42,08	23,74	05,90
32	37,82	16,84	00,44
33	33,37	13,86 *	24594,86
34	28,76	08,70 *	89,12
35	24,02	03,35 *	83,23
36	19,10	24597,86 *	77,17
37	13,97 *	92,22 *	70,98
38	08,77 *	86,40 *	64,64
39	03,35 *	80,49 *	58,12
40	24597,86 *	74,38	51,45
41	92,22 *	68,11	44,64
42	86,40 *	61,74	37,64
43	80,42 *	55,20	30,52
44	74,21	48,40	23,26
45	67,82	41,53	15,76
46	61,38	34,49	08,13
47	54,77	27,32	00,42
48	47,99	19,97	24492,52
49	41,02	12,46	84,46
50	33,95	04,79	76,26
51	26,07	24496,97	
52	19,22	89,00	
53		80,84	

J	Q
9	25668,45
10	66,92
11	65,12
12	63,23
13	61,19
14	59,11
15	56,73
16	54,12
17	51,38
18	48,56
19	45,54
20	42,39
21	39,10
22	35,68
23	31,95
24	28,15
25	24,20
26	19,99
27	15,79

TABLEAU IV n

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (1,0) de la transition $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$.

J	R	Q	P
3		24986,14 *	24984,51
4		85,63	83,35
5		84,94	82,01
6		84,03 *	80,56
7		82,87 *	78,82 *
8	24986,94	81,73	77,08 *
9	86,14 *	80,31	75,12
10	85,14	78,82 *	73,01
11	84,08 *	77,08 *	70,74
12	82,87 *	75,31	68,33
13	81,43	73,31	65,76
14	79,87	71,14	63,03
15	78,19	68,86	60,18
16	76,27	66,40	57,11
17	74,26	63,79	53,96
18	72,05	61,03	50,62
19	69,76	58,13	47,11
20	67,26	55,08	43,49
21	64,64	51,86	39,73
22	61,83	48,49	35,74
23	58,90	44,97	31,65
24	55,81	41,30	27,39
25	52,51	37,66	23,01
26	49,13	33.50	18,45
27	45,54	29,35	13,71
28	41,81	25,03	08,85
29	37,97	20,59	03,81
30	33,93	15,99	24898,66
31	29,75	11,23 *	93,31
32	25,40	06,31 *	87,80
33	20,91	01,29 *	82,21
34	16,27	24896,04 *	76,40
35	11,32 *	90,65 *	70,35
36	06,48	85,11 *	64,34
37	01,29 *	79,37 *	58,03
38	24896,04 *	73,60	51,65
39	90,65 *	67,57	45,10
40	85,11 *	61,40	38,33
41	79,37 *	55,09	31,46
42	73,43	48,62	
43	67,33	41,98	
44	61,11	35,17	
45	54,72	28,24	
46	48,20		
47	41,45		
48	34,59		
49	27,60		

TABLEAU IV o

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (1,1) de la transition $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$.

* raies superposées .

TABLEAU IV p

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (1,2)
de la transition $c'\ ^1\Pi - a\ ^1\Delta$.

* raies superposées.

J	R	Q	P
9			24293,21
10		24296,92	91,11
11		95,31	88,91
12		93,52	86,56
13	24299,71	91,58	84,06
14	98,27	89,56	81,41
15	96,57	87,33	78,61
16	94,80	84,96	75,67
17	92,89	82,43	72,61
18	90,83	79,75	69,35
19	88,57	76,96	65,95
20	86,16	74,02	62,43
21	83,66	70,90	58,72
22	80,96	67,66	54,89
23	78,15	64,24	50,92
24	75,17	60,70	46,77
25	72,04	56,99	42,50
26	68,76	53,11	38,08
27	65,33	49,12	33,48
28	61,75	44,97	28,78
29	58,02	40,68	23,89
30	54,15	36,22	18,86
31	50,12	31,64	13,70
32	45,94	26,87	08,38
33	41,63	21,98	02,90
34	37,13	16,82	24197,26
35	32,49	11,72	91,49
36	27,73	06,37	85,58
37	22,78	00,87	79,49
38	17,69	24195,20	73,22
39	12,47	89,39	66,87
40	07,08	83,45	60,37
41	01,55	77,34	53,68
42	24195,84	71,06	46,83
43	89,98	64,64	39,85
44	83,98	58,03	32,71
45	77,84	51,36	25,44
46	71,49	44,44	17,99
47	65,06	37,43	10,48
48	58,43	30,27	02,66
49	51,71	22,94 *	24094,76
50	44,77	15,48 *	86,71
51	37,73	07,81 *	78,52
52	30,41	24099,98 *	70,19
53	22,94 *	92,05	
54	15,48 *	83,92	
55	07,81 *	75,73	
56	24099,98 *	67,27	

J	R	Q	P
7			23621,06
8			19,32
9			17,48
10			15,42
11		23619,56 *	13,32
12		18,00	11,00
13	23624,25	16,10	08,60
14	22,80	14,11	06,00
15	21,26	11,96	03,27
16	19,56 *	09,67	00,43
17	17,71	07,27	23597,39
18	15,69	04,70	94,24
19	13,59	01,97	90,96
20	11,26	23599,11	87,53
21	08,86	96,12	83,95
22	06,32	92,96	80,19
23	03,59	89,67	76,34
24	00,73	86,24	72,33
25	23597,69	82,69	68,16
26	94,55	78,93	63,87
27	91,29	75,08	59,42
28	87,85	71,07	54,84
29	84,23	66,89	50,12
30	80,52	62,59	45,23
31	76,65	58,15	40,22
32	72,66	53,56 *	35,04
33	68,47	48,84	29,75
34	64,15	43,96	24,30
35	59,69	38,93	18,72 *
36	55,09	33,75	12,97 *
37	50,35	28,42	07,08 *
38	45,45	22,94	01,01 *
39	40,42	11,60 *	23494,82 *
40	35,25	05,67 *	
41	29,86		
42	24,41	23493,42 *	
43	18,72 *	87,07 *	
44	12,97 *	80,58	
45	07,08 *	73,95	
46	01,01 *	67,16	
47	23494,82 *		

TABLEAU IV q

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (1,3)
de la transition $c' {}^1\Pi - a {}^1\Delta$.

* raies superposées .

J	Q	P
6	23905,87	
7	04,44 *	
8	03,26	
9	01,89	23896,71
10	00,40 *	94,62
11	23898,93	92,50
12	97,22	90,19
13	95,31	87,74
14	93,23 *	85,11
15	91,04 *	82,31
16	88,74 *	79,44
17	86,28	76,39
18	83,73	73,15
19	80,94	69,86
20	78,04	66,48
21	75,00 *	62,74
22	71,83	58,96
23	68,54	55,10 *
24	65,03	51,14
25	61,42	46,88
26	57,61	42,52
27	53,78 *	39,97
28	49,69	33,32
29	45,47 *	28,48
30	41,12	23,67
31	36,63	18,79
32	32,00	13,40
33	27,79	08,00
34	22,23 *	02,46
35	17,08	23796,92
36	—	83,29 *
37	06,98	83,43
38	01,10 *	77,40
39	23795,30 *	
40	89,55	
41	83,83 *	
42	77,45	

TABLEAU IV r

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (0,2) de la transition $c' \, ^1\Pi - a \, ^1\Delta$.

* raies superposées.

J	R	Q	P
3		23231,17	23229,82
4		30,80	28,69
5		30,29	27,39 *
6		29,50	25,98 *
7		28,53	24,43
8		27,39 *	22,74
9		26,16 *	20,87
10		24,75	18,90
11	23230,29	23,23	16,78
12	29,13	21,55 *	14,54
13	27,91	19,71 *	12,17
14	26,55	17,79	09,61
15	25,02	15,69	06,93
16	23,37	13,45	04,12
17	21,55 *	11,09	01,16
18	19,71 *	08,57	23198,07
19	17,59	05,92	94,82
20	15,39	03,12	91,44
21	13,04	00,20	87,93
22	10,55	23197,12	84,27
23	07,90	93,91	80,52
24	05,15	90,56	76,56
25	02,22	87,05	72,48
26	23199,16	83,42	68,27
27	95,97	79,65	63,94
28	92,61	75,72	59,41
29	89,11	71,69	54,78
30	85,50	67,47	50,01
31	81,76	63,13	45,08
32	77,85	58,67	40,03
33	73,80	54,01	34,83 *
34	69,57	49,28	29,50 *
35	65,27 *	44,37	24,05 *
36	60,78	39,31 *	18,43 *
37	56,26	34,12 *	12,66
38	51,43	28,80	06,76 *
39	46,49 *	23,32	
40	41,48	17,71	
41	36,28	11,96 *	
42	30,96	06,05 *	
43	25,47		
44	19,86		
45	14,10 *		
46	08,11 *		
47	02,08		

TABLEAU IV s

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (0,3)
de la rotation $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$.

* raies superposées .

J	R	Q	P
2		22562,09	
3		61,68	
4		61,16	
5		60,50	22557,65 *
6		59,68 *	56,17
7		58,76	54,64
8		57,65 *	53,00
9		56,47	51,20
10		55,11	49,30
11		53,66	46,83
12	22559,68 *	52,03	45,02
13	58,45	50,28	42,70
14	57,17	48,40	40,22
15	55,71	46,39	37,65
16	54,16	44,27 *	34,91
17	52,46	41,95 *	32,03
18	50,66	39,54	29,04
19	48,64	37,00	25,91
20	46,51	34,30	22,63
21	44,27 *	31,47	19,22
22	41,95 *	28,51	15,68
23	39,38	25,42	12,01
24	36,77	22,20	08,18
25	33,96	18,82	04,25
26	31,02	15,31	00,17
27	27,99	11,68	22495,94
28	24,80	07,90	91,60
29	21,45	04,00	87,13
30	17,98	22499,94	82,41 *
31	14,42	95,75	77,69 * *
32	10,64	91,46	72,80 * *
33	06,74	86,98	67,80
34	02,72	82,41 *	62,65 * *
35	22498,56	77,69 * *	57,34 * *
36	94,28	72,80 * *	51,90 * *
37	89,86	67,80	46,36 * *
38	85,30	62,65 * *	40,66 * *
39	80,56	57,34 * *	34,70
40	75,72	51,90 * *	28,72
41	70,75	46,36 * *	22,60
42	65,63	40,66 * *	16,33
43	60,33	34,85	09,92
44	54,95	28,87	03,39
45	49,40	22,75	22396,70
46	43,72	16,51	89,89
47	37,87	10,13	82,92
48	31,92	03,58	75,82
49	25,82	22396,92	68,58
50	19,57	90,12	61,22
51	13,17	83,15	53,68

TABLEAU IV t

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (0,4)
de la transition c' $^1\Pi$ - a $^1\Delta$.

* raies superposées.

TABLEAU IV u

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (0,5)
de la transition $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$.

* raies superposées .

J	R	Q	P
6		21896,14	21892,70 *
7		95,31	91,28 *
8		94,31	89,61 *
9		93,12	87,88 *
10		91,82	85,99 *
11		90,39	83,99 *
12		88,84	81,85 *
13		87,14	79,59 *
14		85,34	77,19 *
15	21892,70 *	83,41	74,65 *
16	91,28 *	81,32	72,01 *
17	89,61 *	79,14	69,21 *
18	87,88 *	76,80	66,21 *
19	85,94 *	74,35	63,24 *
20	83,99 *	71,75	60,07 *
21	81,85 *	69,04	56,81 *
22	79,59 *	66,21 *	53,31 *
23	77,19 *	63,24 *	49,75 *
24	74,65 *	60,07 *	46,10
25	72,01 *	56,84 *	42,28
26	69,21 *	53,45	38,33
27	66,21 *	49,96	34,24
28	63,24 *	46,32	30,03
29	60,07 *	42.56	25,67
30	56,77 *	38,68	21,21
31	53,31 *	34,64	16,60
32	49,75 *	30,47	11,88
33	45,96	26,19	06,98
34	42,11	21,76	01,98
35	38,14	17,19	21796,86
36	33,99	12,51	91,60
37	29,75	07,68	86,23
38	25,39	02,74	80,67
39	20,85	21797,65	74,99
40	16,22	92,43	69,22
41	11,41	87,09	63,26
42	06,52	81,59	57,26
43	01,48	75,97	51,03
44	21796,29	70,23	44,76
45	90,99	64,34	38,28
46	85,50	58,33	
47	79,90	52,18	
48	74,19	45,88	
49	68,28	39,46	

CHAPITRE III

SYSTEME $c'^1\Pi - b^1\Sigma^+$

I - OBTENTION ET DESCRIPTION DU SPECTRE

Les bandes de ce système apparaissent comme celles du précédent, dans une décharge haute tension type Schüler véhiculée par l'argon. Nous les photographions à 0,7 Å/mm à l'aide du spectrographe JARREL-ASH équipé du réseau holographique à 3000 traits/mm et à 3,5 Å/mm à l'aide d'un autre, REOSC type HA à réseaux croisés. L'enregistrement est fait sur plaques KODAK 103 a0 et 103 aF . Le temps de pause varie, selon la région du spectre étudiée, entre 10 et 20 minutes pour le premier; il est de deux heures pour le second.

Le spectre se compose d'une dizaine de bandes dégradées vers les grandes longueurs d'onde et situées entre 4600 et 5600 Å . Il se poursuit au delà de cette limite mais les têtes de bandes n'apparaissent plus, même lorsque nous les photographions à moyenne dispersion.

II - ANALYSE VIBRATIONNELLE

Nous construisons le schéma de Deslandres de cette transition (tableau VI) à partir des nombres d'onde des têtes de bandes mesurés sur des spectres pris à moyenne dispersion.Nous n'observons que deux progressions : $v'' = 0$ et $v'' = 1$.

Les constantes vibrationnelles sont déterminées graphiquement. Leur précision est inférieure à celles du système précédent étant donné qu'elles sont déduites d'un schéma de Deslandres construit à partir des têtes de bandes. Les nombres d'onde de celles-ci vérifient l'équation

$$\nu\ (cm^{-1}) = 18834{,}7 + 399{,}3\ (v' + 1/2) - 1{,}5\ (v' + 1/2)^2 - 698{,}6.(v'' + 1/2) + 3{,}4\ (v'' + 1/2)^2 \ .$$

Nous photographions quatre bandes à grande dispersion (0,8 Å / mm) ce qui nous permet de déterminer leur origine. Ce sont celles indiquées entre parenthèses dans le tableau VI . Les valeurs de $\Delta G_{v+1/2}$ pour l'état supérieur sont comme on peut le voir (tableau VI) pratiquement égales à celles de l'état supérieur du système précédent.

v' / v''	0	1	2		3		4		5		6		7		8	
0					19865,0	387, 9	20252,9	384,8	20637,7	381,2	21018,9	378,4	21397,3	374,8	21772,1	
					[19863,76]	387,84	[20251,60]	384,83	[20637,43]	381,69	[21018,12]					
					690,9		692,6									
1			18783,7	390,4	19174,1	386.2	19560,3									
			685,5													
2			18098,2													

TABLEAU VI

Schéma de Deslandres de la transition $c'\ ^1\Pi - b\ ^1\Sigma^+$

[ ] nombres d'onde des origines des bandes ayant fait l'objet d'une analyse rotationnelle.

III - ANALYSE ROTATIONNELLE .

Nous réalisons les analyses rotationnelles des bandes (3,0), (4,0), (5,0) et (6,0) sur des spectres pris à grande résolution.

La structure des bandes est semblable à celle des bandes du système c' $^1\Pi$ – a $^1\Delta$: une branche Q intense, une branche P et une branche R , ce qui nous laisse supposer que la transition est du type singulet-singulet. Les nombres d'onde des raies de chacune d'elles sont consignées dans les tableaux VIII a – VIII d (pages 61 à 64) . Sur la figure 13 nous reproduisons le spectre de la bande 5,0. La numérotation en J , les origines et les constantes rotationnelles sont déterminées comme précédemment. Celles-ci sont consignées dans le tableau VII

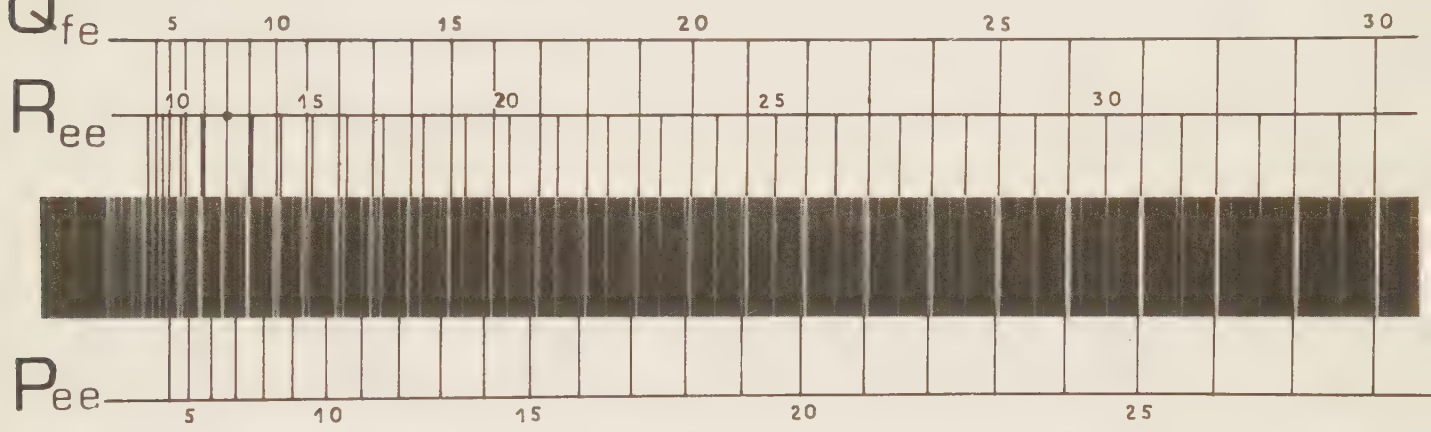


FIGURE 13 - Reproduction partielle de la bande (5,0) du système c' $^1\Pi$ - b $^1\Sigma^+$.

	c' $^1\Pi$	b $^1\Sigma^+$
B_0		0,3703
B_3	0,2868	
B_4	0,2851	
B_5	0,2832	
B_6	0,2815	
B_c	0,2932	
α_c	0,0018	
D_c	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$ *
r_c (Å)	1,948	1,733 *

TABLEAU VII - Constantes rotationnelles des états c' $^1\Pi$ et b $^1\Sigma^+$ (en cm^{-1})
* valeur pour v = 0 .

Nous observons un léger écart entre les différences premières :

$$\Delta_1 F'(J) = R_{ee}(J) - Q_{fe}(J) = Q_{fe}(J+1) - P_{ee}(J+1) + \varepsilon$$

$$\Delta_1 F''(J) = R_{ee}(J) - Q_{fe}(J+1) = Q_{fe}(J) - P_{ee}(J+1) + \varepsilon$$

et une variation de cet écart en fonction de J . Nous constatons que ε varie linéairement en fonction de $J(J+1)$ (Figure 14) .

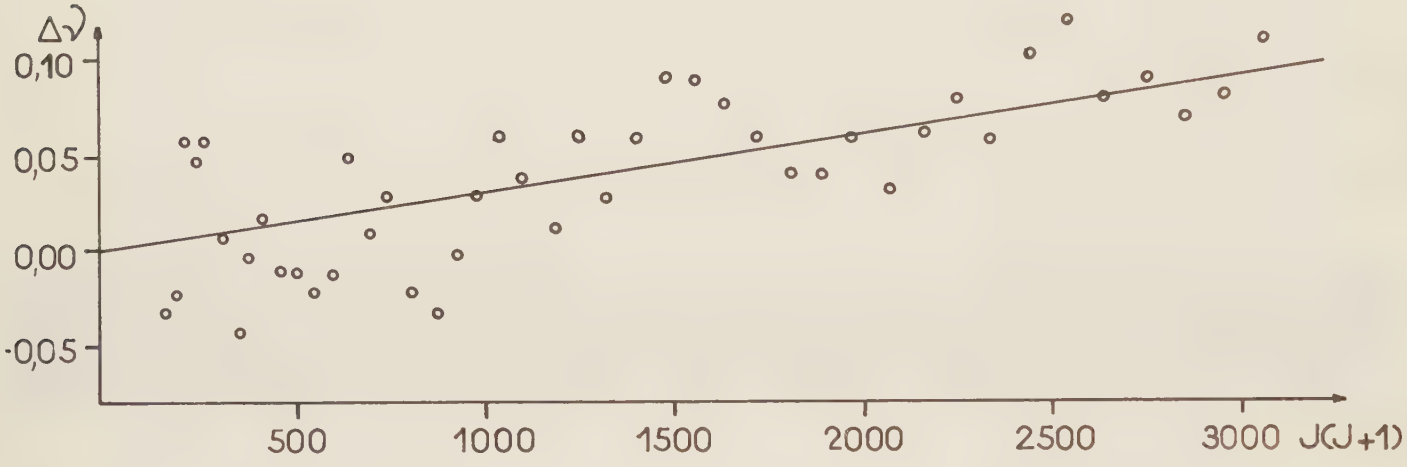


FIGURE 14 - Variation de $\varepsilon = \Delta\nu = [R(J) - Q(J)] - [Q(J+1) - P(J+1)]$ en fonction de $J(J+1)$ pour la bande (6,0) du système $c'\,{}^1\Pi - b\,{}^1\Sigma^+$.

La pente de la droite est pratiquement indépendante de la bande analysée et vaut $3 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1} .

IV - NATURE DE LA TRANSITION

1) *Etat inférieur*

L'état inférieur de cette transition possède les mêmes constantes rotationnelles que l'état $b\,{}^1\Sigma^+$ étudié par LIU, YEE et JONES qui trouvent $B_0 = 0{,}3704$ (5). Ces auteurs dans leur premier travail n'avaient pas pu déterminer les constantes vibrationnelles de cet état puisque leurs bandes correspondaient à $v'' = 0$ ou $v'' = 1$. Ceci nous a amené à reprendre l'étude des systèmes c-b et d-b . Nous avons pu calculer les constantes vibrationnelles de l'état b ; comme nous le verrons plus loin elles sont voisines de celles del'état inférieur de la transition envisagée dans ce chapitre qui est donc bien l'état $b\,{}^1\Sigma^+$.

2) *Etat supérieur*

Les valeurs de $\Delta G_{v+1/2}$ sont déterminées à partir des origines des bandes ayant fait l'objet d'une analyse rotationnelle. Nous constatons que les constantes de l'état supérieur de ce système sont identiques à celles de l'état c' de la transition précédente. Il s'agit donc du même état électronique qui transitant à la fois vers un état $^1\Sigma^+$ et vers un état $^1\Delta$ ne peut être qu'un état $^1\Pi$, comme nous l'avons déjà dit .

V - DISCUSSION

Sur la figure 15 nous représentons le schéma d'une transition $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$. Les niveaux de l'état $^1\Sigma^+$ sont simples alors que ceux de l'état $^1\Pi$ sont doubles. Ce dédoublement de l'état supérieur s'explique par l'action de l'état $^1\Sigma^+$.

Si l'on considère la molécule en rotation, dans la base $| \Lambda S \Sigma , \Omega J M >$, les fonctions d'onde de l'état $^1\Sigma^+$ s'écrivent

$$^1\Sigma^+ = | 0^+ 00 , 0 J M > .$$

Les niveaux de l'état $^1\Pi$ étant dédoublés les fonctions d'onde leur correspondant doivent être normalisées, ce qui donne pour l'état $^1\Pi$

$$^1\Pi_e = (2)^{-1/2}[|100, 1 J M > + | - 100, - 1 J M >]$$
$$^1\Pi_f = (2)^{-1/2}[|100, 1 J M > - | - 100, - 1 J M >] .$$

Dans la base des fonctions d'onde choisie l'interaction entre les états $^1\Pi$ et $^1\Sigma^+$ est alors représentée par :

$$(2)^{-1/2}[< 100, 1 J M | + < -100, -1 J M | B (L^+ J^- + L^- J^+ | 0^+ 00, 0 J M >]$$
$$=(2)^{-1/2} B <100, 1 J M | L^+ J^- | 0^+ 00, 0 J M> + (2)^{-1/2} B <-100, - 1 J M | L^- J^+ | 0^+ 00, 0 J M > .$$

Or d'après HOUGEN ces deux termes sont égaux (15). Ceci permet d'écrire

$$= (2)^{1/2} B < 100, 1 J M | L^+ J^- | 0^+ 00, 0 J M >$$
$$= (2)^{1/2} B < 100 | L^+ | 0^+ 00 > [J (J + 1)]^{1/2} ;$$

dans le cas de pure précession

$$< 100 | L^+ | 0^+ 00 > = [\ell (\ell + 1) - \lambda (\lambda + 1)]^{1/2}$$

c'est à dire $\sqrt{2}$ dans notre cas, d'où :

$$(2)^{1/2} B < 100 | L^+ | 0^+ 00 > [J (J + 1)]^{1/2} = 2 B [J (J + 1)]^{1/2}$$

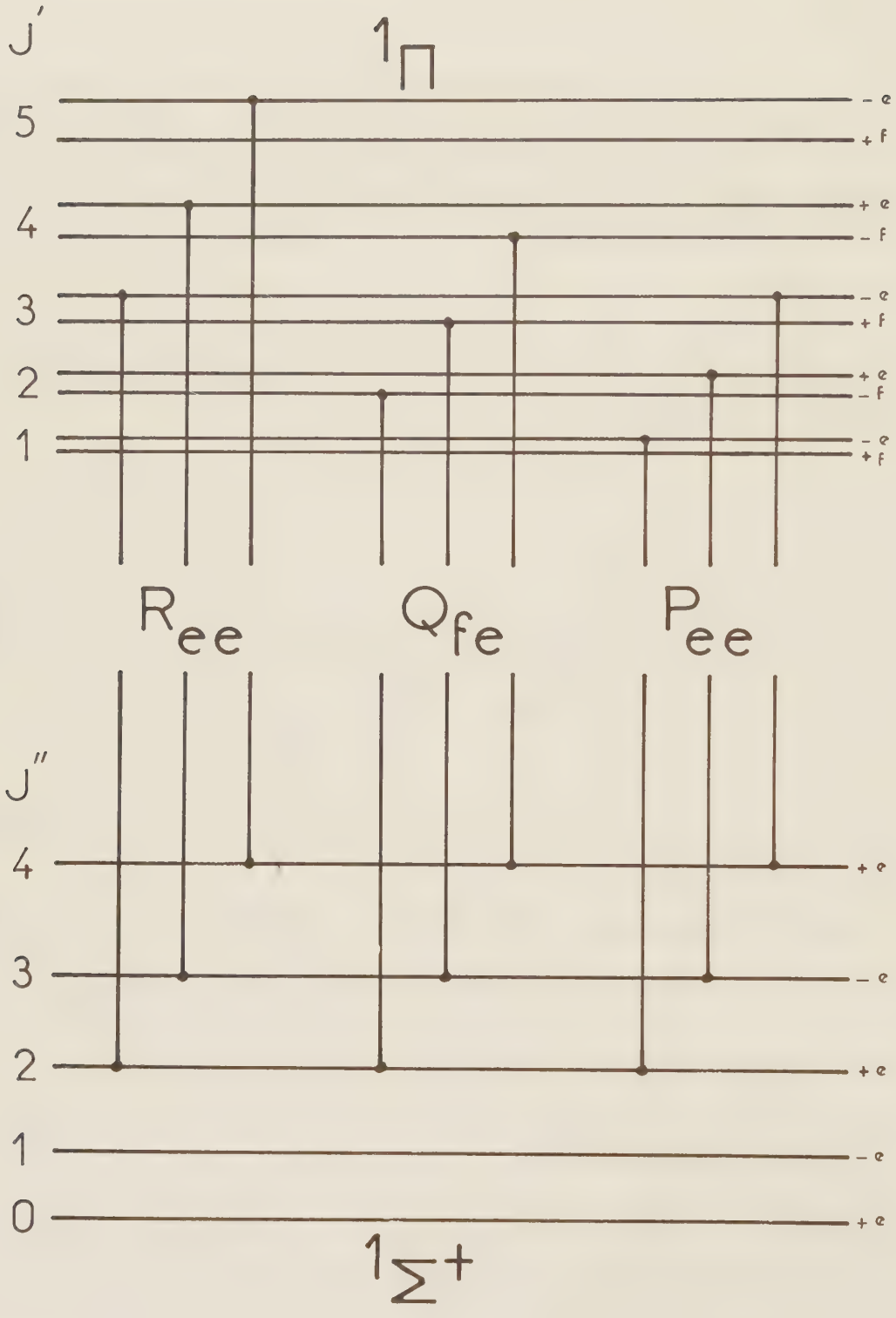


FIGURE 15 - Schéma d'une transition $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$

L'action de l'état $^1\Sigma^+$ sur l'état $^1\Pi$ se traduit par le déplacement vers le haut des niveaux $^1\Pi_e$ d'une quantité égale à

$$\frac{4 B^2 J(J+1)}{E(^1\Pi) - E(^1\Sigma^+)} = \Delta\nu_{ef}$$

alors que les niveaux $^1\Pi_f$ ne sont soumis à aucune perturbation (16). Dans notre cas nous trouvons $\Delta\nu_{cf} = 2{,}6 \cdot 10^{-5}\,cm^{-1}$.

Si maintenant nous nous référons au schéma de la transition (figure 15) nous remarquons que le défaut de combinaison ε dans l'établissement des différences premières, représente la somme des dédoublements Λ de deux niveaux consécutifs. Ainsi, pour le dédoublement d'un seul niveau et à partir des expressions (II-1) à (II-4) l'on a

$$1/2\ \varepsilon = (B_v^c - B_v^f)\ J(J+1) = q\ J(J+1) .$$

La pente de la droite expérimentale de la figure 14 vaut 3.10^{-5} d'où

$$q = 1{,}5 \cdot 10^{-5}\,cm^{-1}$$

valeur très proche de celle calculée plus haut.

Ayant étudié les systèmes $c'\ ^1\Pi - a\ ^1\Delta$ et $c'\ ^1\Pi - b\ ^1\Sigma^+$ nous pouvons à partir des bandes (v', 0) calculer l'écart entre les états a et b . Nous trouvons 6596,41 cm^{-1} , valeur pratiquement égale à celle calculée par JONES et ses collaborateurs à partir des systèmes c-a et c b (6)

VI - SYSTEMES $c\ ^1\Pi - b\ ^1\Sigma^+$ et $d\ ^1\Pi - b\ ^1\Sigma^+$.

1) *Obtention et description du spectre*

Le spectre est obtenu comme pour les deux systèmes précédents. Les bandes sont dégradées vers le violet et situées entre 2700 et 3050 Å, elles sont enregistrées sur plaques KODAK 103 a0 et 103 0 à l'aide de deux spectrographes « HILGER » Medium et Large à optique de quartz; la dispersion inverse étant de 15 Å/mm vers 3000 Å pour le premier et 3 Å/mm vers 2500 Å pour le second. La précision des mesures des têtes de bandes est de 0,1 cm^{-1} .

2) *Analyse vibrationnelle*

Nous découvrons plusieurs bandes nouvelles qui viennent s'ajouter à celles déjà étudiées par JONES et ses collaborateurs (4). La classification vibrationnelle, les longueurs d'onde des têtes des bandes ainsi que les nombres d'onde leur correspondant sont regroupés dans le tableau IX .

Les constantes vibrationnelles de l'état $b\ ^1\Sigma^+$ sont ainsi déterminées à partir de deux systèmes. Nous trouvons :

$\omega_e = 698{,}1\ cm^{-1}$; $\omega_e x_e = 3{,}4\ cm^{-1}$ système c – b

$\omega_e = 697{,}9\ cm^{-1}$; $\omega_e x_e = 3{,}2\ cm^{-1}$ système d – b

3) *Remarques*

Après la publication de nos résultats, JONES et ses collaborateurs ont repris l'étude de ces bandes à grande résolution (5,17) . Les analyses rotationnelles les conduisent à des constantes vibrationnelles plus précises pour l'état $b\ ^1\Sigma^+$. Ils trouvent

$\omega_e = 697{,}34\ cm^{-1}$ et $\omega_e x_e = 3{,}08\ cm^{-1}$

valeurs en bon accord avec les nôtres .

v' , v''	Système c $^1\Pi$ – b $^1\Sigma^+$		Système d $^1\Pi$ – b $^1\Sigma^+$	
	λ (Å)	(cm^{-1})	λ (Å)	(cm^{-1})
1,0	2785,74	35886,5 *		
0,0	2849,94	35078,2 *	2699,50	37033,0 *
0,1	2907,27	34386,4 *	2750,86	36341,5 *
0,2	2966,41	33700,9	2803,73	35656,4
0,3	3027,33	33022,8		
1,2	2896,77	34511,1		
1,3	2954,83	33833,0		
1,4	3014,60	33162,3		

TABLEAU IX - Classification vibrationnelle, longueurs et nombres d'onde des têtes de bandes des systèmes c $^1\Pi$–b $^1\Sigma^+$ et d $^1\Pi$ – b $^1\Sigma^+$.

* bandes déjà signalées par JONES et ses collaborateurs (4) .

J	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
5		19861,21	
6		60,21	
7		59,03	
8		57,72	
9	19861,85	56,19	19851,04
10	60,81	54,52	48,80
11	59,54	52,74 *	46,40
12	58,11	50,70 *	43,83
13	56,53	48,48 *	40,98 *
14	54,74	46,17	38,13 *
15	52,74 *	43,66	35,11 *
16	50,70 *	40,98 *	31,93 *
17	48,48 *	38,13 *	28,38
18	46,02	35,11 *	24,82
19	43,40	31,93 *	21,09
20	40,63	28,59	17,13
21	37,68	25,07	13,08
22	34,57	21,40	08,81
23	31,29	17,55	04,38
24	27,83	13,52	19799,83
25	24,23	09,34	95,05
26	20,43	04,99	90,15
27	16,47	00,45	85,00
28	12,33	19795,75	79,74
29	08,05	90,88	74,34
30	03,55	85,86	68,76
31	19798,93	80,68	62,97
32	94,15	75,27	57,09
33	89,19	69,76	50,93
34	84,00	64,08	
35	78,70	58,14	
36	73,22	52,12	
37	67,58	45,85	
38	61,76		
39	55,69		
40	49,52		

TABLEAU VIII a

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (3,0) de la transition $c'^{1}\Pi - b\,^{1}\Sigma^{+}$.

* raies superposées.

J	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
2		20251,10	
3		50,59 *	
4		49,90	20247,64
5		49,03	46,20
6		48,01	44,61
7	20251,40	46,83	42,82
8	50,59 *	45,46	40,91
9	49,62	43,92	38,78
10	48,47	42,22 *	36,51
11	47,16	40,34	34,04
12	45,68	38,28	31,44
13	44,04	36,04	28,66
14	42,22 *	33,66	25,69
15	40,23	31,09	22,55
16	38,04	28,41	19,26
17	35,69	25,44	15,74
18	33,20	23,36	12,12 *
19	30,50	19,12	08,34 *
20	27,67	15,74	04,38 *
21	24,62	12,12 *	00,16
22	21,43	08,34 *	20195,84
23	18,07	04,38 *	91,34
24	14,53	00,32	86,67
25	10,81	20196,03	81,82
26	06,91	91,57	76,82
27	02,86	86,94	71,61
28	20198,63	82,14	66,26
29	94,22	77,17	60,73
30	89,64	72,03	55,03
31	84,89	66,71	49,15
32	79,96	61,24	43,10
33	74,86	55,56	36,87
34	69,58	49,73	30,48
35	64,14	43,72	23,91
36	58,53	37,54	17,17
37	52,72	31,18	10,24
38	46,75	24,65	03,17
39	40,60	17,95	20095,90
40	34,29	11,08	88,48
41	27,80	04,03	80,87
42	21,11	20096,78	73,05
43	14,26	89,37	65,09
44	07,24	81,80	56,98
45	00,04	74,03	48,64
46	20092,62	66,10	40,17
47	85,12	58,00	31,50
48	77,38	49,71	22,64
49	69,48	41,24	13,63
50	61,42	32,61	04,46
51	53,12	23,77	19995,09
52	44,66	14,80	85,52
53	36,00	05,60	
54	27,07	19996,30	
55		86,69	

TABLEAU VIII b

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (4,0) de la transition $c'^1\Pi - b^1\Sigma^+$.

* raies superposées.

	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
3			20633,67
4		20634,66	32,42
5		33,80	30,96
6		32,74	29,33
7		31,49	27,55
8	20635,18	30,12 *	25,61
9	34,20	28,55	23,46
10	33,00	26,80	21,15
11	31,65	24,88	18,68
12	30,12 *	22,79	16,01
13	28,44	20,53	13,17
14	26,58	18,08	10,17
15	24,51	15,45	06 98
16	22,28	12,66	03,60
17	19,89	09,71	00,07
18	17,29	06,53	20596,39
19	14,54	03,23	92,50
20	11,59	20599,72	88,44
21	08,48	96,06	84,19
22	05,19	92,22	79,80
23	01,75	88,18	75,21
24	20598,11	83,98	70,41
25	94,26	79,59	65,48
26	90,30	75,03	60,35 *
27	86,13	70,27	55,06 * *
28	81,78	65,39	49,62 * *
29	77,28	60,35 *	43,99 * *
30	72,56	55,07 * *	38,19 * *
31	67,69	49,62 * *	32,16
32	62,68	43,99 * *	25,99
33	57,42	38,19 * *	19,62
34	51,99	32,25	13,12
35	46,40	26,12	06,42
36	40,64	19,79	20499,54
37	34,70	13,31	92,47
38	28,58	06,61	85,27
39	22,29	20499,77	77,85
40	15,80	92,72	70,24
41	09,12	85,52	62,47
42	02,29	78,12	54,54
43	20495,27	70,55	46,42
44	88,07	62,79	38,09
45	80,71	54,86	29,62
46	73,16	46,77	20,98
47	65,38	38,43	12,16
48	57,48	29,98	03,12
49	49,35	21,34	20393,95
50	41,11	12,52	84,59
51		03,52	75,04
52		20394,34	
53		84,99	
54		75,44	

TABLEAU VIII c

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (5,0)

de la transition $c'\,{}^1\Pi - b\,{}^1\Sigma^+$.

* raies superposées.

TABLEAU VIII d

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (6,0)
de la transition $c'^1\Pi - b\,^1\Sigma^+$.

J	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
5			21012,56
6		21014,31	10,87
7		13,01	09,09
8		11,62	07,13
9		10,05	04,93
10		08,20	02,59
11		06,23	00,04
12	21011,35	04,09	20997,32
13	09,63	01,77	94,48
14	07,72	20999,27	91,39
15	05,60	96,58	88,19
16	03,29	93,70	84,73
17	00,81	90,69	81,16
18	20998,14	87,49	77,38
19	95,33	84,09	73,40
20	92,30	80,52	69,28
21	89,09	76,74	64,98
22	85,72	72,83	60,47
23	82,15	68,71	55,81
24	78,44	64,41	50,95
25	74,51	59,93	45,89
26	70,42	55,28	40,75
27	66,15	50,44	35,31
28	61,68	45,44	29,76
29	57,04	40,25	23,99
30	52,23	34,89	18,07
31	47,23	29,29	11,95
32	42,08	23,56	05,65
33	36,70	17,64	20899,18
34	31,12	11,55	92,53
35	25,43	05,26	85,70
36	19,50	20898,80	78,69
37	13,43	92,14	71,47
38	07,15	85,33	64,10
39	00,67	78,28	56,55
40	20894,06	71,12	48,82
41	87,24	63,75	40,88
42	80,22	56.20	32,77
43	73,02	48,47	24,49
44	65,69	40,54	16,03
45	58,10	32,44	07,35
46	50,35	24,14	20798,51
47	42,44	15,66	89,51
48	34,32	07,00	80,30
49	26,05	20798,17	70,91
50	17,56	89,14	61,36
51	08,87	79,92	51,62
52	00,02	70,53	41,66
53	20790,99	60,98	31,58
54	81,79	51,21	21,27
55	72,38	41,25	10,79
56	62,76	31,12	00,10
57	52,95	20,86	
58	43,03	10,32	
59	32,89	20699,64	
60	22,53	88,77	
61	12,02		
62	01,33		

CHAPITRE IV

ANALYSE DU SYSTEME $A\,^3\Pi - X\,^3\Sigma^-$

I - INTRODUCTION

Nous avons vu (Figure 9) que le spectre du monofluorure d'arsenic contenait dans le proche ultraviolet un très grand nombre de bandes dégradées vers le rouge. Quelques une d'entre elles appartiennent au système $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$ étudié dans le second chapitre, mais la plupart proviennent d'une autre transition. PANNETIER , DESCHAMPS et GUILLAUME les classent presque toutes dans le système $A\,^3\Pi - X\,^3\Sigma^-$, mais comme les bandes du système $c' - a$ y sont aussi incorporées, une analyse à grande résolution s'impose (1-3) .

Par analogie avec le spectre du monofluorure de phosphore étudié par DOUGLAS et FRACKOWIAK nous retenons cependant l'hypothèse d'une transition $^3\Pi_{(a)} - X\,^3\Sigma^-$ (1 8). Le spectre de PF est tout à fait semblable à celui de AsF : il se situe entre 3000 et 5000 $\mathring{A}$ et est constitué par de très nombreuses bandes dégradées vers les grandes longueurs d'onde et appartenant aux systèmes $A\,^3\Pi_r - X\,^3\Sigma^-$, $d\,^1\Pi - a\,^1\Delta$ et $d\,^1\Pi - b\,^1\Sigma^+$. Nous commençons donc par rappeler très brièvement les caractéristiques d'une transition $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$.

II - TRANSITION $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$

Des systèmes de bandes appartenant à une telle transition ont été étudiés pour plusieurs molécules. Dans le modèle vectoriel de Hund un état Σ appartient au cas (b) ($\Lambda = 0$) . Le moment cinétique de spin S est couplé avec le moment de rotation N . Pour un état triplet chaque niveau de rotation N est dégénéré en trois sous-niveaux F_1 , F_2 et F_3 , chacun d'eux étant caractérisé par le moment cinétique total $J = N + 1, N , N-1$. Les énergies des niveaux rotationnels ont été calculés par divers auteurs, notamment par KRAMERS (1929) , SCHLAPP (1937), MILLER et TOWNES (1953), RAYNES (1964) (19-22) . Les équations utilisées par MILLER et TOWNES sont par exemple

$$F_1 (N) = F_2 (N) + \delta_{12} (N) \qquad J = N + 1.$$

$$F_2 (N) = BN (N+1) - DN^2 (N+1)^2 \qquad J = N$$

$$F_3 (N) = F_2 (N) + \delta_{32} (N) \qquad J = N-1$$

avec

$$\delta_{12}(N) = -\lambda + (2N+3)(B-1/2\,\gamma) - [(2N+3)^2 (B-1/2\,\gamma)^2 + \lambda^2 - 2\lambda(B-1/2\,\gamma)]^{1/2}$$

$$\delta_{32}(N) = -\lambda - (2N-1)(B-1/2\,\gamma) - [(2N-1)^2 (B-1/2\,\gamma)^2 + \lambda^2 - 2(B-1/2\,\gamma)]^{1/2} .$$

On peut écrire δ_{12} et δ_{32} sous une forme plus simplifiée :

$$\delta_{12}(N) = B(2N+3) - (\lambda + \gamma/2) - [f(N+1)]^{1/2}$$

$$\delta_{32}(N) = -B(2N-1) - (\lambda + \gamma/2) + [f(N-1)]^{1/2}$$

où

$$f(N) = (2B - \gamma)^2 N(N+1) + (\lambda - B + \gamma/2)^2 .$$

Les niveaux d'énergie d'un état $^3\Pi$ appartenant au cas (a) de Hund sont donnés par les expressions

$$F_1(J) = A + B(1 + 2B/A) J(J+1) \qquad ^3\Pi_2$$

$$F_2(J) = BJ(J+1) - DJ^2 (J+1)^2 \qquad ^3\Pi_1$$

$$F_3(J) = -A + B(1 - 2B/A) J(J+1) \qquad ^3\Pi_0$$

Comme les couplages ne se font jamais selon le cas (a) pur, ces équations ont été modifiées par BUDÓ (1936) GILBERT (1936) et HEBB (1936) pour tenir compte de la distorsion rotationnelle et des diverses perturbations (23 - 25) .

Une transition $^3\Pi - ^3\Sigma$ présente alors trois sous-systèmes différents :

$$^3\Pi_2 - ^3\Sigma \quad ; \quad ^3\Pi_1 - ^3\Sigma \quad \text{et} \quad ^3\Pi_0 - ^3\Sigma .$$

Chaque bande contient 27 branches, chacune des sous-bandes étant formées par 9 branches. La distribution d'intensité d'une transition $^3\Pi_{(a)} - ^3\Sigma$ a été étudiée par NOLAN et JENKINS (1936) (26) .

La plupart des résultats précédents ont été établis dans le cas de molécules légères. Ils ne sont généralement pas applicables sous cette forme aux molécules lourdes à cause d'importantes perturbations du deuxième ordre par couplage spin orbite.

Il faut alors établir la matrice d'énergie dans une base qui utilise tous les états électroniques voisins. Nous reviendrons sur ce problème à la fin du chapitre.

Ces effets semblent être assez importants pour le monofluorure d'arsenic puisque LIU et JONES ont montré que les composantes $X(0^+)$ et $X(1)$ de l'état fondamental $X\ ^3\Sigma^-$ sont séparées par 138,58 cm^{-1} (6). Dans ces conditions on peut prévoir que les fonctions d'onde des deux sous niveaux ne se mélangent pas, tout au moins pour les valeurs pas trop élevées de J et que la règle $\Delta\Sigma = 0$ s'applique.

Les seuls sous systèmes qui doivent être observés dans cette hypothèse sont :

$$^3\Pi_2 - X(1)\ ,\ ^3\Pi_1 - X(0)\ ,\ ^3\Pi_0^- - X(1) \text{ et } ^3\Pi_0^+ - X(1) \quad .$$

La structure rotationnelle de ces différents sous systèmes est représentée sur la figure 16.

Selon DIXON et LAMBERTON les équations qui sont les mieux adaptées à l'étude d'un état $^3\Sigma$ d'une molécule lourde sont celles de MILLER et TOWNES (27). Comme nous l'avons vu, elles nécessitent la connaissance expérimentale des écarts δ_{12} et δ_{32} . Or, d'après le schéma de la figure 16 seule δ_{32} est accessible expérimentalement pour une molécule du type AsF, ce qui sera confirmé par l'analyse.

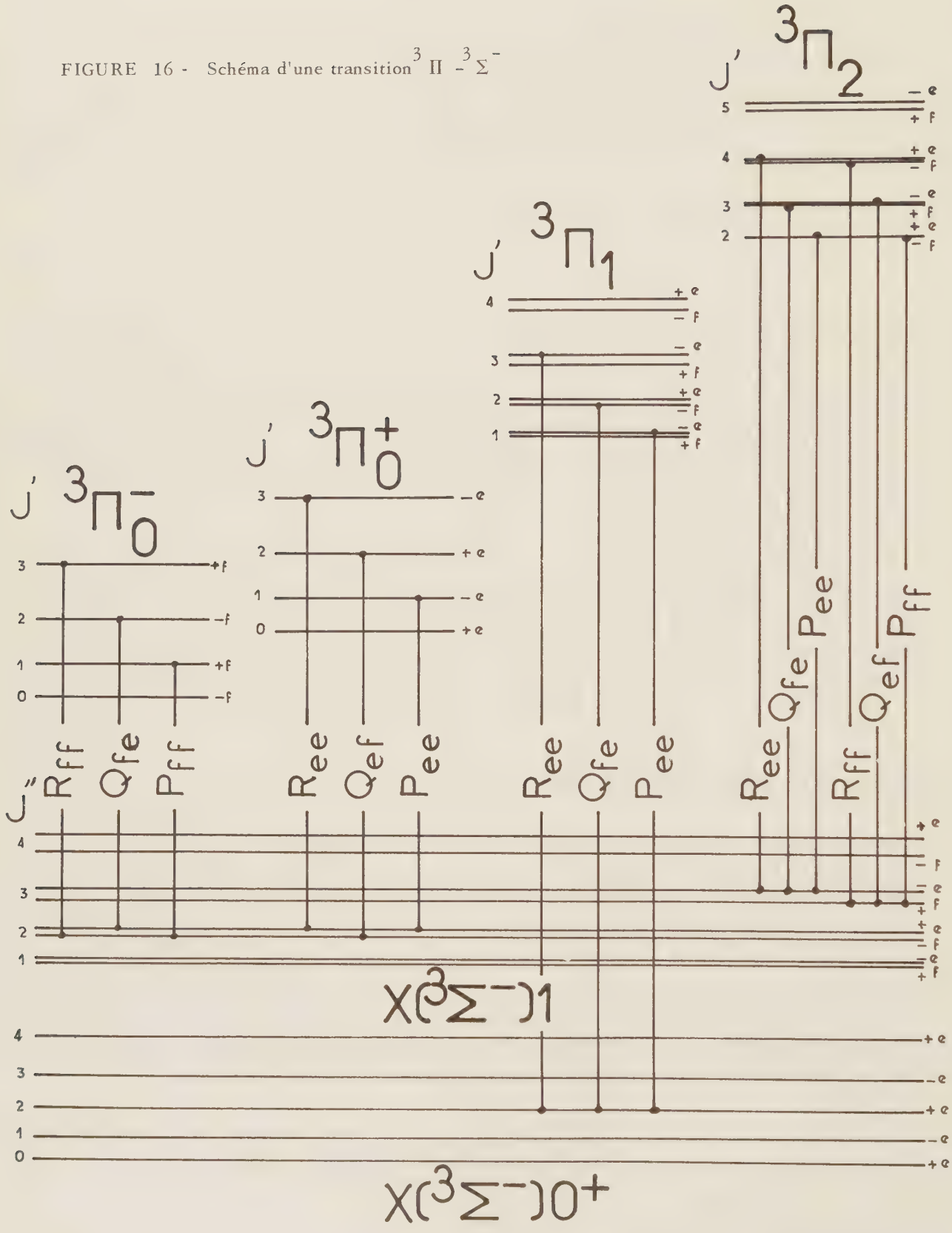
Il n'est donc pas possible de traiter l'état $^3\Sigma$ dans son ensemble à l'aide d'un des modèles précédents et nous avons dû considérer chaque sous-état séparément . Nous calculerons donc uniquement les constantes effectives en admettant que chaque groupe de niveaux d'énergie peut être représenté par une expression du type

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

III - OBTENTION ET DESCRIPTION DU SPECTRE

Nous avons décrit dans le second chapitre les techniques expérimentales utilisées pour l'obtention et l'enregistrement du spectre. Entre 3300 et 3600 Å les bandes ont été photographiées à l'aide du spectrographe JARREL - ASH muni du réseau à 288 traits/ mm et travaillant dans les ordres élevés. Le prémonochromateur est utilisé en filtre à bande large pour séparer les ordres et nous permet d'atteindre une dispersion inverse de 0,25 Å/ mm dans le 17 ème ordre. Le temps de pause varie de 7 à 10 heures. Entre 3600 et 4600 Å nous utilisons le même spectrographe mais cette fois-ci muni du réseau holographique à 3000 traits/ mm travaillant dans le premier ordre avec une dispersion inverse de 0,8 Å/ mm et une résolution effective de 230 000 .

FIGURE 16 - Schéma d'une transition $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$



IV - ANALYSE

Le spectre étant constitué par de très nombreuses bandes superposées, ce n'est qu'après les analyses rotationnelles de plusieurs d'entre elles que nous avons pu entreprendre les analyses vibrationnelles. En comparant les constantes rotationnelles et les différences premières et secondes nous construisons pas à pas les schémas de Deslandres des sous-systèmes étudiés.

1) *Sous-système* $A\,^3\Pi_2 - X(1)$

a) *Analyse vibrationnelle*

Le schéma de Deslandres de cette transition est celui du tableau **X** . Nous y regroupons les longueurs d'onde des origines et les nombres d'onde leur correspondant, ou, lorsqu'ils ne sont pas déterminés, ceux des têtes de bandes que nous mettons entre parenthèses.

Les bandes les plus intenses appartiennent à la progression de l'état supérieur pour laquelle $v'' = 0$.

b) *Calcul des constantes*

Les constantes vibrationnelles sont calculées uniquement à partir des nombres d'onde des origines. Celles de l'état supérieur sont déterminées à partir des valeurs $\Delta G_{v+1/2}$ en calculant par une méthode des moindres carrés les coefficients du polynome :

$$\Delta G_{v+1/2} = (\omega_e - \omega_e x_e + \omega_e y_e) - (2\omega_e x_e - 3\omega_e y_e)(v+1/2) + 3\omega_e y_e (v+1/2)^2$$

nous trouvons en cm^{-1} : $\omega_e = 412{,}27$; $\omega_e x_e = 1{,}42$ et $\omega_e y_e = -0{,}033$.

Nous ne pouvons pas faire de détermination précise des constantes de l'état inférieur, un seul écart $\Delta G''_{1/2} = 679{,}82\ cm^{-1}$ ayant été obtenu à l'aide des origines. En effet, les bandes pour lesquelles $v'' > 1$, se trouvent dans une région du spectre très obscurcie par de nombreuses superpositions et leur analyse rotationnelle n'est pas possible. Notons cependant que la valeur de $\Delta G''_{1/2}$ correspond à celle de l'état fondamental de la molécule et que par ailleurs si nous calculons les valeurs de ω''_e et $\omega''_e x''_e$ en utilisant les têtes des bandes nous trouvons des valeurs voisines de celles déterminées par LIU et JONES (6). Nous regroupons dans le tableau **XI** les constantes vibrationnelles relatives à ce sous-système .

ETAT	T_e	$\Delta G_{1/2}$	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
$A\,^3\Pi_2$	27151		412,27	1,42	- 0,033
X (1)	138,68	679,80 679,60 (a)	684,8 685,50 (a)	3 2,95 (a)	

TABLEAU XI - Constantes vibrationnelles des sous-états $A\,^3\Pi_2$ et X(1) (en cm^{-1})
(a) Valeurs de LIU et JONES (6) .

v' / v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0				3558,29 28095,35	399,35 3508,42 28494,70	395,60 3460,38 28890,30	391,75 3414,08 29282,05	387,60 3069,48 29669,65	3326,39 (30054)	3284,85 (30434)	3244,66 (30811)
				679,80							
1	3816,0 (26198)	3757,48 (26606)	3700,91 27012,70	402,95 3646,53 27415,55	3594,03 (27816)			3448,48 (28990)	3403,74 (29371)	3360,04 (29753)	3318,00 (30130)
2	3917,39 (25520)	3854,70 (25935)	3795,43 (26340)			3630,44 (27537)	3579,23 (27931)				
3	4021,71 (24858)	3956,46 (25268)			3776,36 (26473)	3720,56 (26870)					
4	4131,75 (24196)			3933,88 (25413)	3872,92 (25813)						
5	4246,89 (23540)										

TABLEAU X

Schéma de Deslandres de la transition $A\,^3\Pi_2 - X\,(1)$.

() nombres d'onde des têtes de bandes

c) *Analyse rotationnelle*

Ainsi que nous pouvons le voir sur le schéma de la transition (Figure 16) nous nous attendons à ce que les bandes de ce sous-système soient formées par six branches. Nous réalisons les analyses rotationnelles des bandes (7,0) , (6,0), (5,0) , (4,0) , (3,0), (3,1) et (2,1); elles sont toutes en effet composées de six branches (Figure 17) que nous classons en deux groupes de trois branches P, Q et R . Les nombres d'onde des raies de rotation de ces bandes sont consignés dans les tableaux XII a – XII g (pages 103 à 109).

Pour chacun des deux groupes constitués par les branches P_{ff} , Q_{ef} et R_{ff} d'une part, P_{ee} , Q_{fe} et R_{ee} d'autre part les différences premières

$$\Delta_1 F' = R_{ee}(J) - Q_{fe}(J) = Q_{fe}(J+1) - P_{ee}(J+1)$$
$$= R_{ff}(J) - Q_{ef}(J) = Q_{ef}(J+1) - P_{ff}(J+1)$$

nous permettent de déterminer la numérotation relative en J. La numérotation absolue est déterminée en portant sur un graphique les valeurs des différences secondes

$$\Delta_2 F'(J) = R_{ee}(J) - P_{ee}(J) = R_{ff}(J) - P_{ff}(J)$$

en fonction de $J + 1/2$ car

$$\Delta_2 F = 4 B_v (J + 1/2) .$$

La numérotation absolue en J est ainsi déterminée pour une bande ; nous comparons ensuite ces valeurs de $\Delta_2 F(J)$ avec celles des autres bandes ayant même niveau vibrationnel inférieur ou supérieur, lorsque les valeurs des $\Delta_2 F$ de celles-ci sont égales à celles de la première bande analysée nous leur attribuons la même valeur de J .

d) *Calcul des constantes*

Nous calculons les constantes rotationnelles effectives des deux états à partir de la relation

$$\Delta_2 F = (4 B_v - 6 D_v)(J + 1/2) - 8 D_v (J + 1/2)^3$$

Les valeurs de B_e et α_e sont déterminées par voie graphique comme dans le chapitre II (figure 18) , celles de D_v ne présentant pas de variation significative en fonction de v nous attribuons à D_e la moyenne de celles-ci . Nous trouvons en cm^{-1} :

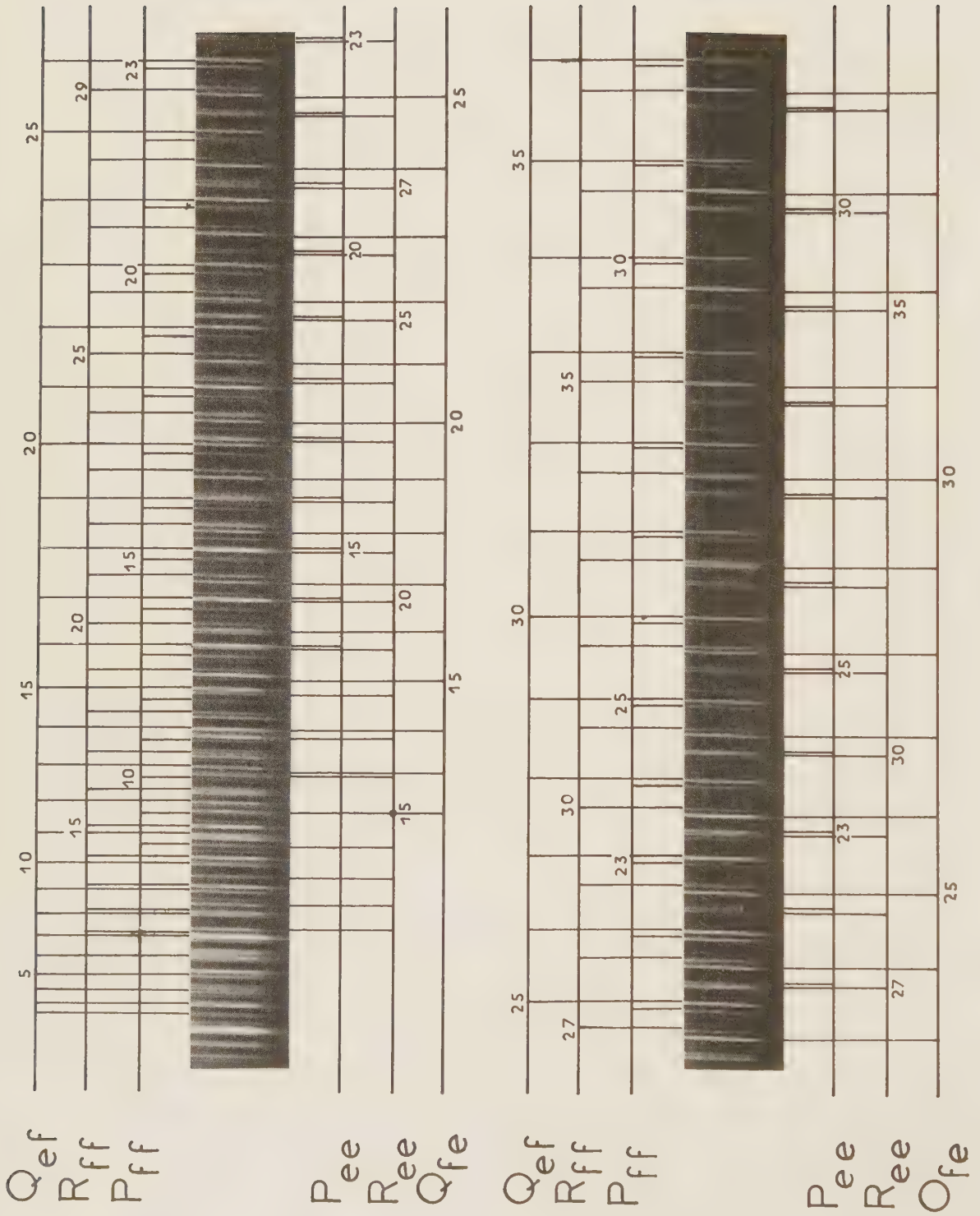


FIGURE 17 — Reproduction partielle de la bande (6,0) du sous-système $A^3\Pi_2 - X(1)$.

$B'_e = 0{,}2918$; $\alpha_e = 0{,}0020$; $B''_e\ [X(1_e)] = 0{,}3729$;

$B''_e\ [X(1_f)] = 0{,}3692$; $D'_e = 6.10^{-7}$; $D''_e\ X(1) = 5.10^{-7}$;

$r'_e\ (\mathring{A}) = 1{,}952$; $r_e\ [X(1_e)]\ (\mathring{A}) = 1{,}727$ et $r_e\ [X(1_f)]\ (\mathring{A}) = 1{,}736$.

Les branches Q vérifiant la relation

$$\nu = \nu_0 + (B'_v - B''_v)\, J(J+1) - (D'_v - D''_v)\, J^2 (J+1)^2 \quad ,$$

en négligeant le terme en $(D'_v - D''_v)$ nous portons sur un graphique les valeurs de $Q(J)$ en fonction de $J(J+1)$. Les points sont toujours très bien alignés et l'intersection de la droite avec l'axe des y nous fournit la valeur de ν_0.

Aucune valeur significative n'a pu être obtenue quant à l'écart entre les différences premières $\Delta_1 F_{ee}$ et $\Delta_1 F_{ff}$. Le dédoublement Λ de l'état supérieur est donc négligeable, ce qui est attendu pour le composant $^3\Pi_2$ d'un état $^3\Pi$.

Pour l'état inférieur les équations des niveaux de rotation sont de la forme

$$F_i(J) = B_i\, J(J+1) - D_i\, J^2 (J+1)^2 \quad .....$$

En négligeant le terme en D_i nous obtenons comme dans le troisième chapitre .

$$\Delta \nu_{ef} = F_e - F_f = (B_v^e - B_v^f)\, J(J+1)$$

d'où

$$\Delta \nu_{ef} = Q_{fe} - Q_{ef} \quad .$$

Nous construisons donc la droite

$$\Delta \nu_{ef}(J) = k\, J(J+1) \qquad \text{(Figure 19)}$$

et nous trouvons $k = 0{,}0037\ cm^{-1}$. Notons que la valeur expérimentale de $(B_v^e - B_v^f)$ vaut $0{,}0038\ cm^{-1}$.

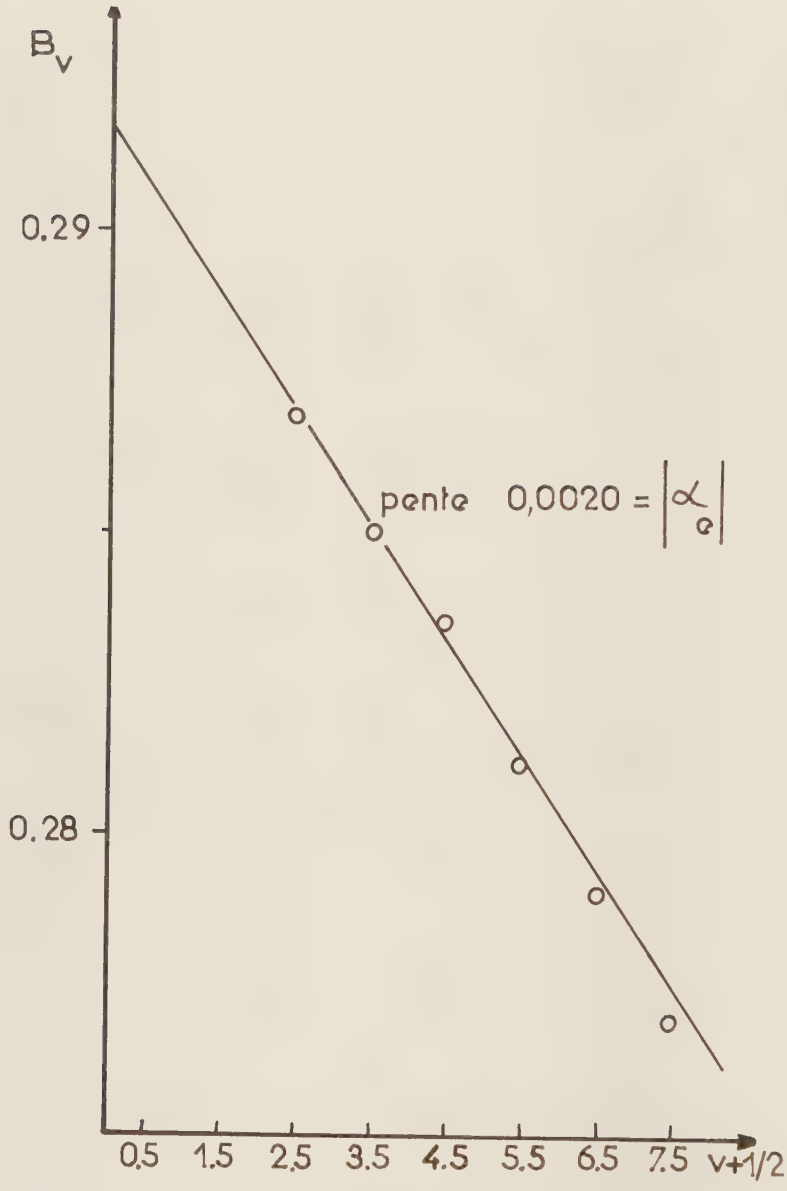


FIGURE 18

Détermination graphique de B_e et α_e du sous état $A\,^3\Pi_2$.

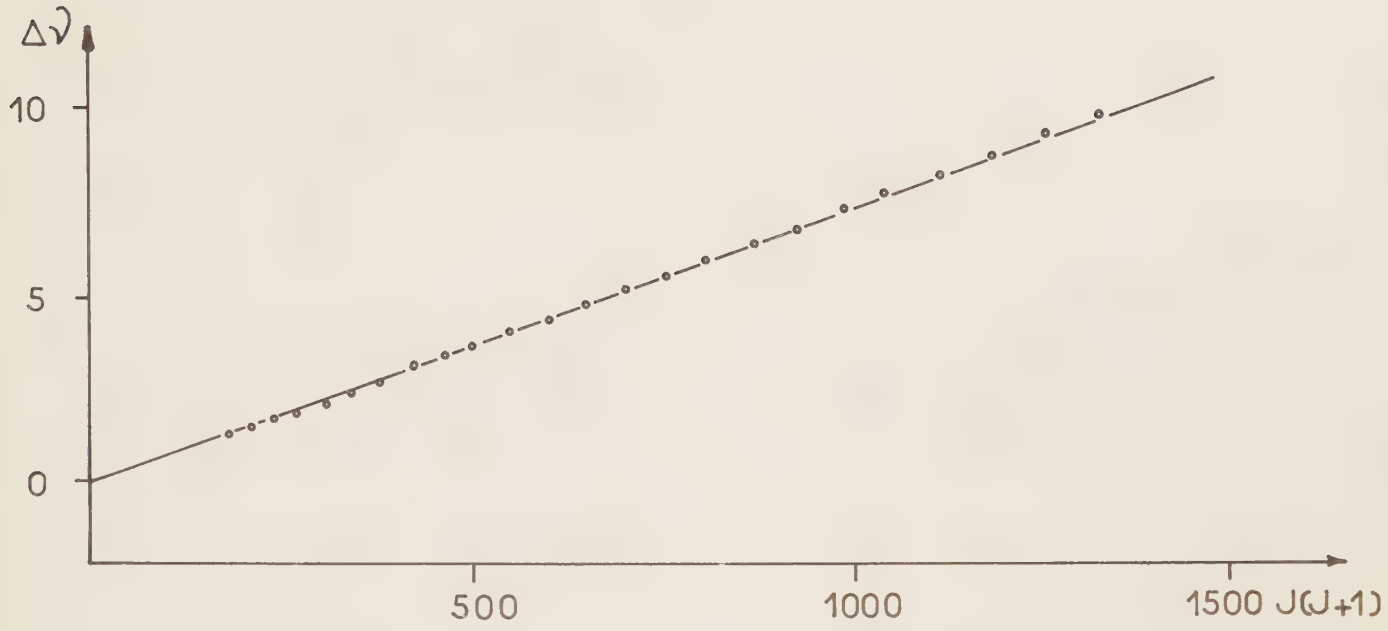


FIGURE 19 - Détermination expérimentale de la séparation des niveaux e et f du sous-état X(1).
$\Delta\nu_{ef}(J) \quad Q_{ef}(J) - Q_{fe}(J) \quad f[J(J+1)]$

Les constantes relatives à ce sous-système sont consignées dans le tableau XIII.

	$A\ ^3\Pi_2$	X (1)	
		ce travail	JONES et coll. (6)
B_0		0,3711 (1e) 0,3678 (1f)	0,3712 (1c) 0,3677 (1d)
B_1		0,3676 (1e) 0,3650 (1f)	0,3684 (1c) 0,3649 (1d)
B_2	0,2869		
B_3	0,2850		
B_4	0,2830		
B_5	0,2812		
B_6	0,2791		
B_7	0,2709		
B_e	0,2918	0,3729 (1e) 0,3692 (1f)	0,3726 (1c) 0,3691 (1d)
α_e	0,0020	0,0035 (1e) 0,0028 (1f)	0,0028
D_e	$6 \cdot 10^{-7}$ (a)	$5 \cdot 10^{-7}$	$5{,}1 \cdot 10^{-7}$
β_e		$6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
q		0,0037	0,0034
ω_e	412,27		685,50
$\omega_e x_e$	1,42		2,95
$\omega_e y_e$	−0,033		
T_e	27151	138,68 (b)	$\nu_{00} = 138{,}58$
r_e (Å)	1,952	1,727 (1e) 1,736 (1f)	1,732

TABLEAU XIII - Constantes spectroscopiques des sous-états $A\ ^3\Pi_2$ et X (1). (en cm^{-1})

(a) valeur moyenne

(b) valeur calculée à partir des données de JONES et coll. (6)

On remarquera l'accord satisfaisant entre les constantes calculées dans ce travail et celles trouvées par JONES et ses collaborateurs pour le composant X(1) de l'état fondamental (6).

2) *Sous-système* $A\ ^3\Pi_1 - X\ (0^+)$

a) - *Analyse vibrationnelle*

Le schéma de Deslandres de cette transition est représenté dans le tableau XIV . Là encore nous observons une longue progression del'état supérieur. Nous calculons les constantes vibrationnelles des deux états impliqués comme pour le sous-système précédent à partir des origines des bandes pour lesquelles l'analyse rotationnelle est réalisée. Nous trouvons, en cm^{-1} :

$\omega'_e = 412{,}13$; $\omega'_e\ x'_e = 1{,}44$; $\omega'_e\ y'_e = -0{,}026$; $\Delta G''_{1/2} = 679{,}49$.

Notons que LIU et JONES trouvent pour l'état $X\ (0^+)$: $\omega_e = 685{,}78$ et $\omega_e\ x_e = 3{,}12\ cm^{-1}$ ce qui donne $679{,}54\ cm^{-1}$ pour $\Delta G_{1/2}$, soit une valeur très voisine de celle de l'état inférieur de notre transition.

b) - *Analyse rotationnelle*

Comme on le voit sur le schéma de la transition (Figure 16) les bandes de ce sous-système comportent trois branches, une branche Q_{fe} intense, une branche P_{ee} et une branche R_{ee} (Figure 20). Nous réalisons l'analyse rotationnelle des bandes (9,0), (8,0) , (7,0) , (6,0) , (5,0) , (11,1) , (10,1) , (9, 1) , (4,0), (4,1) et (3,1). Les nombres d'onde des raies de rotation sont regroupés dans les tableaux XV a - XV k (pages 110 à 120). Les différences premières s'écrivent :

$$\Delta_1 F'(J) = R_{ee}(J) - Q_{fe}(J) = Q_{fe}(J+1) - P_{ee}(J+1) + \varepsilon ,$$

$$\Delta_1 F''(J) = R_{ee}(J) - Q_{fe}(J+1) = Q_{fe}(J) - P_{ee}(J+1) + \varepsilon .$$

Elles sont légèrement différentes, ce qui indique que le dédoublement Λ du sous-état $^3\Pi_1$ n'est pas négligeable mais permet cependant d'établir la numérotation relative en J . La numérotation absolue est déterminée à partir des valeurs des différences secondes.

c) - *Calcul des constantes*

Les constantes rotationnelles sont calculées comme précédemment à partir des différences secondes.

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0				3644,60 27430*	3592,47 395,80 27829,05	3541,97 392,10 28224,85	3493,43 388,20 28616,95	3446,68 384,15 29005,15	2401,62 380,15 29389,30	3368,37 29769,45	3316,57 30143*	
					679,58					679,45		
1		3854,70 25935*	3808,88 26347*	3737,25 26750,05	399,42 3682,27 27149,47		3579,10 27932*		3482,11 28710*	3436,61 375,71 29090;00	3392,80 371,15 29465,71	3350,60 29836,86
2	4021,23 24861*	3956,30- 25269*			3775,93 26576*	3720,01 26874*						
3	4131,75 24196*	4062,90 24006*			3872,92 25813*							

TABLEAU XIV

Schéma de Deslandres de la transition $A\ ^3\Pi_1 - X\ (0^+)$

* nombres d'onde des têtes de bandes.

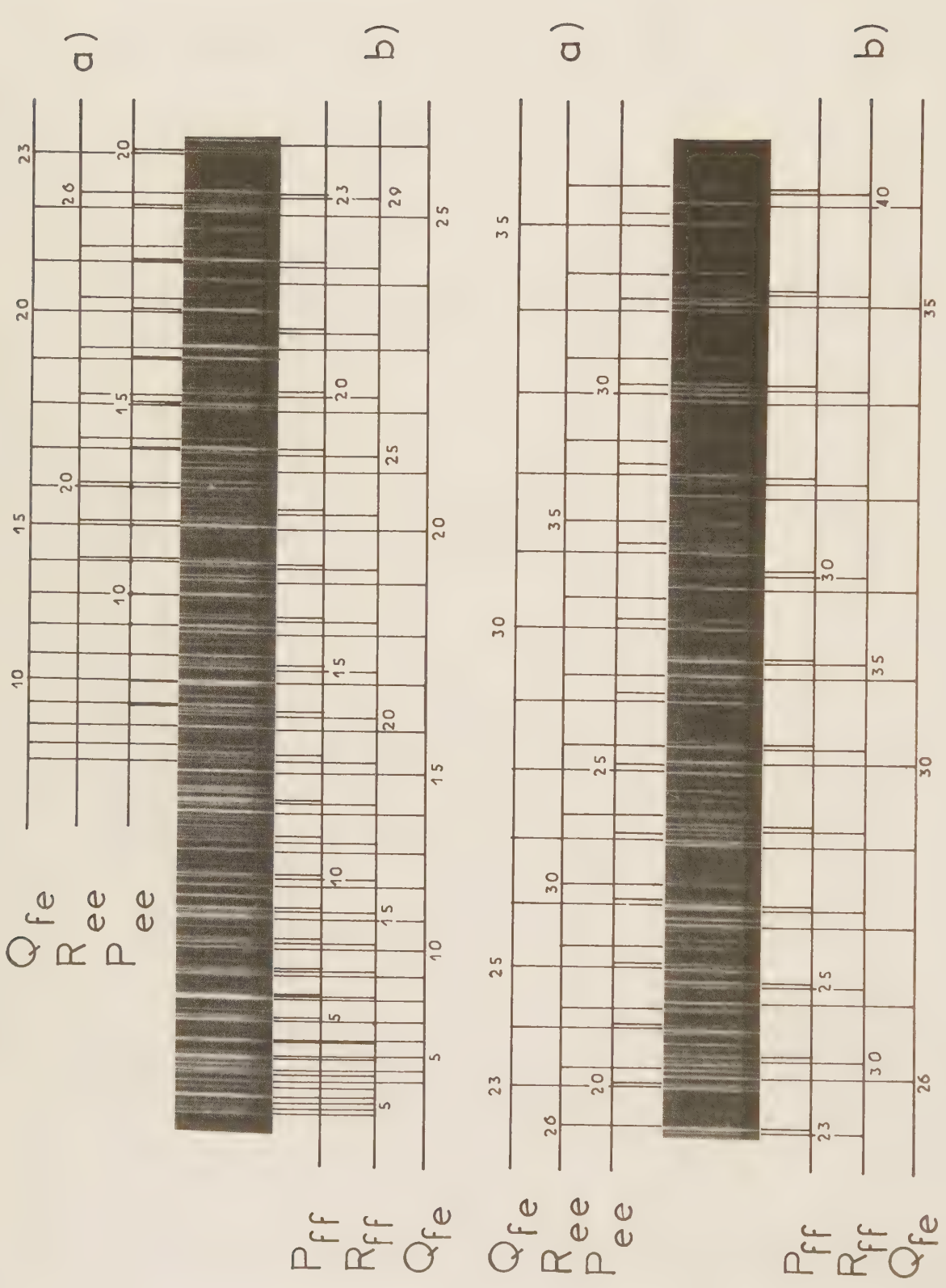


FIGURE 20 - Reproduction partielle de (a) bande (5,0) sous-système $A\,^3\Pi_1 - X(0^+)$
(b) bande (7,0) sous-système $A\,^3\Pi_0 - X\,(1)$

Nous trouvons, en cm^{-1} :

$B'_e = 0{,}2920$; $\alpha'_e = 0{,}0020$; $D'_e = 6{,}4 \cdot 10^{-7}$; $r'_e\,(\mathring{A}) = 1{,}952$

$B''_e = 0{,}3650$; $\alpha''_e = 0{,}0025$; $D''_e = 4{,}7 \cdot 10^{-7}$; $r''_e\,(\mathring{A}) = 1{,}746$

(Figure 21) ; n'ayant observé aucune variation significative de la valeur de D_v en fonction de v , nous attribuons à D_e la moyenne de celles-ci .

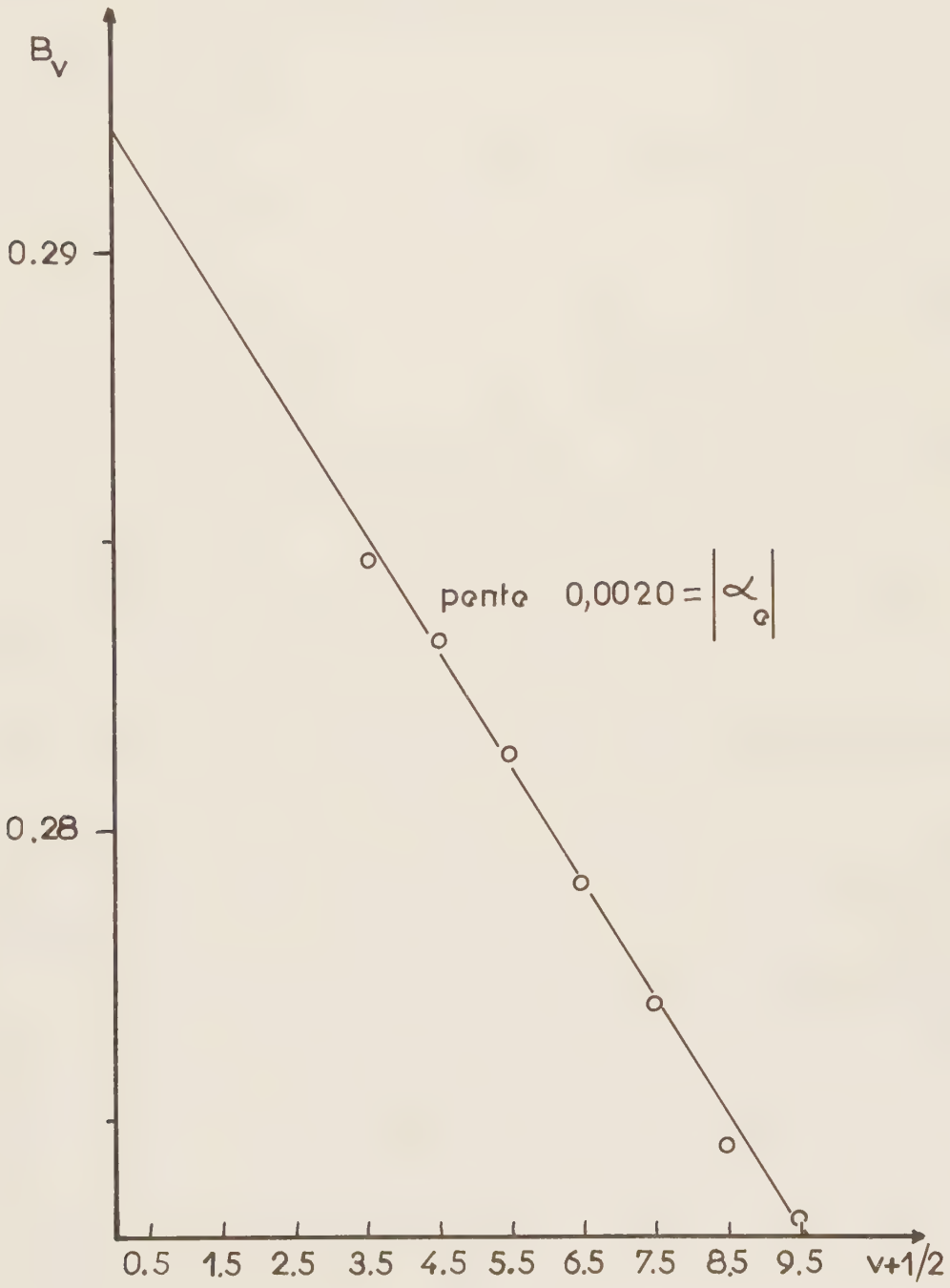


FIGURE 21 - Détermination graphique de B_e et α_e pour le composant $A\,^3\Pi_1$.

Dans le cas du monofluorure d'arsenic et selon le schéma de la figure 16 chacune des composantes de l'état $A\ ^3\Pi$ peut aussi bien être considérée comme un état électronique isolé, le composant $A\ ^3\Pi_1$ serait alors identique à un état $^1\Pi_1$. La valeur du dédoublement Λ se calcule alors comme nous l'avons montré au chapitre précédent, en construisant la droite

$$\varepsilon = 2qJ(J+1) \quad .$$

Nous obtenons $q = 4{,}5 \cdot 10^{-5}\ cm^{-1}$ (Figure 22) .

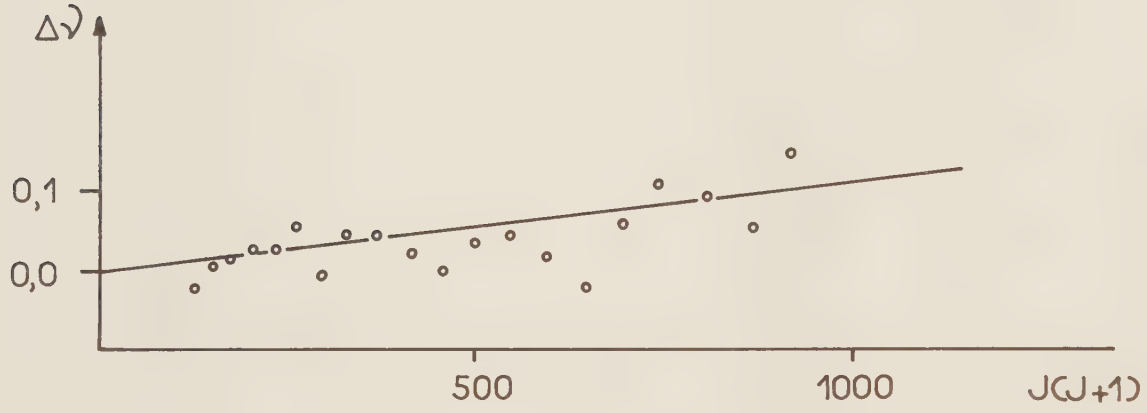


FIGURE 22 – Détermination graphique du dédoublement Λ du niveau $v = 8$, sous-état $A\ ^3\Pi_1$.
$\Delta\nu = [R_{ee}(J) - Q_{fe}(J)] - [Q_{fe}(J+1) - P_{ee}(J+1)]$

Nous regroupons dans le tableau XVI les valeurs des constantes vibrationnelles et rotationnelles de cette transition ainsi que celles de JONES pour l'état $X\ (0^+)$ afin d'en faire la comparaison. De l'égalité de ces dernières avec les nôtres nous en déduisons que l'état inférieur de cette transition est bien la composante $X\ (0^+)$ de l'état $X\ ^3\Sigma^-$.

	$A^3\Pi_1$	X (0^+)	
		Ce travail	JONES et coll. (6)
B_0		0,3637	0,3636
B_1		0,3612	0,3612
B_3	0,2847		
B_4	0,2833		
B_5	0,2813		
B_6	0,2791		
B_7	0,2770		
B_8	0,2746		
B_9	0,2733		
B_e	0,2920	0,3650	0,3648
α_e	0,0020	0,0025	0,0024
D_e	$6,4 \cdot 10^{-7}$ (a)	$4,7 \cdot 10^{-7}$ (a)	$3,9 \cdot 10^{-7}$
β_e			$1,4 \cdot 10^{-8}$
q	$4,5 \cdot 10^{-5}$		
ω_e	412,13		685,78
$\omega_e x_e$	1,44		3,12
$\omega_e y_e$	- 0,026		
T_e	26347	0	0
r_e (Å)	1,952	1,746	1,746

TABLEAU XVI - Constantes spectroscopiques des sous-états $A^3\Pi_1$ et X (0^+) (en cm^{-1})
(a) valeur moyenne .

3) *Sous-système* $^3\Pi_0$ - X (1) .

a - *Analyse vibrationnelle*

Les bandes les plus intenses de cette transition forment elles aussi une longue progression de l'état supérieur. Nous construisons le schéma de Deslandres du tableau XVII avec les origines des bandes ; lorsque l'analyse rotationnelle de la bande n'est pas faite nous y reportons le nombre d'onde de la tête de bande. Nous calculons les constantes vibrationnelles de l'état supérieur à partir des origines par une méthode des moindres carrés. Nous trouvons en cm^{-1} :

$$\omega_e = 412,21 \quad ; \quad \omega_e x_e = 1,32 \quad ; \quad \omega_e y_e = -0,026 \quad .$$

Quant à l'état inférieur, nous ne pouvons calculer que la valeur de $\Delta G_{1/2}$ et nous trouvons 679,80 cm^{-1} . Nous retrouvons donc pour l'état inférieur de cette transition l'écart $\Delta G_{1/2}$ du composant X(1) de l'état fondamental.

b - *Analyse rotationnelle*

D'après le schéma de cette transition (Figure 16) les bandes du sous-système $^3\Pi_0 - X(1)$ doivent comporter trois branches, ce que nous observons (Figure 20) . L'identification des branches se fait par rapport au premier sous-système étudié. En effet, en combinant deux de ces branches nous obtenons les valeurs des différences secondes de l'état X(1) qui est aussi l'état inférieur de ce sous-système. Nous identifions ainsi les branches R_{ff} et P_{ff} , la troisième étant la branche Q_{fe} . La numérotation en J est faite de façon à ce que les différences premières

$$\Delta_1 F''(J) = R_{ff}(J) - Q_{fe}(J+1)$$

soient égales aux différences

$$R_{ff}(J) - Q_{fe}(J+1) = Q_{ef}(J) - P_{ee}(J+1)$$

déduites de l'analyse du premier sous-système.

Nous réalisons l'analyse rotationnelle des bandes (9,0), (8,0) , (7,0) , (6,0) , (5,0) , (4,0) , (4,1) , (3,0) , (3,1) et (2,1) . Les nombres d'onde des raies de rotation sont regroupés dans les tableaux XVIII a - XVIII j (pages 121 à 130) .

c - *Calcul des constantes*

Elles sont déterminées comme précédemment. Nous les regroupons dans le tableau XIX . Les valeurs de B et D ayant été déterminées pour une dizaine de bandes nous construisons la droite

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2)$$

que nous représentons sur la figure 23 . Comme pour les sous-systèmes précédents nous n'avons pas observé de variation significative de la valeur de D_v en fonction de v . La valeur de D_e est alors la moyenne des valeurs de D_v .

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0			3807,14 26259 *	3749,29 26664,15	3693,83 27064,45	3640,44 27461,40	3589,02 27854,84	3539,48 28244,64	3491,77 28630,55	3445,81 29012,47	3401,66 29389 *	3358,91 29763 *
				679,85	679,80							
1	4036,82 24765 *	3971,07 25175 *	3908,09 25580,70	3847,39 25984,30	3789,01 26384,65						3482,11 28710 *	
2	4149,41 24093 *	4080,32 24501 *	4013,64 24908 *			3829,45 26106 *	3772,37 26501 *	3717,94 26889 *				
3	4267,92 23424 *		4124,08 24241 *		3992,00 25043 *	3929,71 25440 *						
4	4391,86 22763 *			4168,27 23984 *	4100,06 24383 *							
5			4361,21 22923 *									

403,60 400,35 400,30 396,95 393,44 389,80 385,91 381,92

TABLEAU XVII

Schéma de Deslandres du sous-système $A\,^3\Pi_0^- - X\,(1)$

* nombres d'onde des têtes de bandes

	$A\ ^3\Pi_{0^-}$
B_2	0,2859
B_3	0,2840
B_4	0,2828
B_5	0,2804
B_6	0,2788
B_7	0,2774
B_8	0,2752
B_9	0,2733
B_e	0,2904
α_e	0,0018
D_e	$5,2 . 10^{-7}$ (a)
ω_e	412,21
$\omega_e x_e$	1,32
$\omega_e y_e$	- 0,026
T_e	25718
r_e (Å)	1,957

TABLEAU XIX

Constantes vibrationnelles et rotationnelles du sous état $A\ ^3\Pi_{0^-}$ (en cm^{-1})

(a) valeur moyenne .

Nous trouvons, en cm^{-1} :

$B'_e = 0,2904$ $\quad \alpha'_e = 0,0018$ $\quad D'_e = 5,8.10^{-7}$ $\quad r'_e$ (Å) $= 1,957$

$B''_{e(e)} = 0,3729$ $\quad \alpha''_e = 0,0035$ $\quad D''_{e(e)} = 5.10^{-7}$ $\quad r''_{e(e)}$ (Å) $= 1,727$

$B''_{e(f)} = 0,3692$ $\quad \alpha''_e = 0,0028$ $\quad D''_{e(f)} = 5,3.10^{-7}$ $\quad r''_{e(f)}$ (Å) $= 1,736$

La concordance des valeurs des constantes de l'état inférieur de ce sous-système avec celles de l'état inférieur du sous-système $A\ ^3\Pi_2 - X(1)$ d'une part et celles de JONES et ses collaborateurs pour l'état $X(1)$ de AsF de l'autre est la preuve que l'état inférieur de ce sous-système est bien la composante $X(1)$ de l'état fondamental.

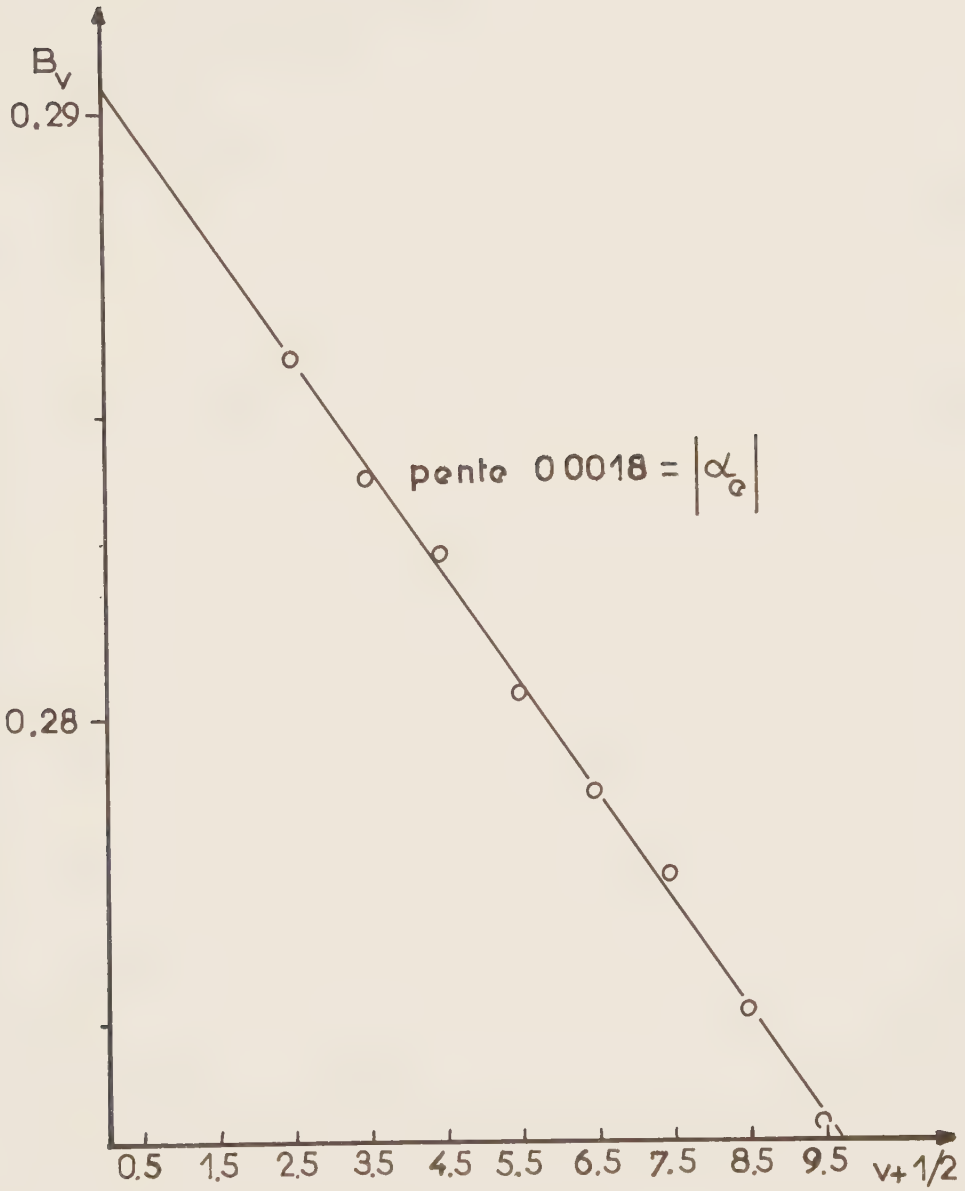


FIGURE 23

Détermination graphique de B_e et α_e pour le sous état $A^3\Pi_0$-

4) *Sous-système* $A\,^3\Pi_{0^+} - X\,(1)$

Les bandes appartenant à ce sous-système sont d'une intensité nettement inférieure à celle des trois autres. Dans le tableau XX nous regroupons la numérotation vibrationnelle, les longueurs d'onde des têtes de bandes et les nombres d'onde leur correspondant . Nous ne calculons donc pas les constantes vibrationnelles mais nous constatons que les valeurs des $\Delta G_{v+1/2}$ sont légèrement supérieures à celles des autres composantes de l'état $A\,^3\Pi$ pour l'état supérieur et de celles du composant X(1) pour l'état inférieur.

v', v''	v (cm^{-1})	λ [Å]
3,0	26722,65 *	3741,08
4,0	27132,14 *	3684,62
5,0	27538	3630,31
1,1	25218	3964,30
2,1	25634	3899,96
3,1	26039	3839,31
1,2	24546	4072,83

TABLEAU XX

Attribution vibrationnelle, nombres d'onde et longueurs d'onde des têtes de bandes du sous-système $A\,^3\Pi_{0^+} - X(1)$.

* nombres d'onde des origines des bandes ayant fait l'objet d'une analyse rotationnelle.

a - *Analyse rotationnelle*

Nous avons néanmoins pu réaliser l'analyse rotationnelle des bandes (3,0) et (4,0) . Leur structure est, conformément au schéma général de la figure 16, semblable à celle des bandes du sous-système précédent. Nous identifions les branches P_{ee}, Q_{ef} et R_{ee}. Les nombres d'onde des raies de rotation sont contenus dans les tableaux XXI a - XXI b (pages 131 et 132) . Nous calculons les différences combinées du niveau v = 0 de l'état X (1)

$$\Delta_2 F''_e \quad \text{et}$$

$$\Delta_1 F''_{fe} = F''_f\,(J+1) - F''_e\,(J) .$$

La concordance de ces différences avec celles tirées du premier sous-système justifie notre

analyse. Nous déterminons les constantes de l'état supérieur en attribuant à v' une valeur telle que ces constantes soient le plus proche de celles du sous-état $A\ ^3\Pi_{0^-}$ pour les mêmes valeurs de v. Nous trouvons en cm^{-1} :

$$B_{v=3} = 0{,}2851 \qquad B_{v=4} = 0{,}2833 \qquad \alpha_{3,4} = 0{,}0018$$

b .- *Dédoublement du composant* $A\ ^3\Pi_0$

Ce composant se subdivise en deux sous-composants $A^3\Pi_{0^+}$ et $A\ ^3\Pi_{0^-}$ distants l'un de l'autre de

$$\Delta\nu = \nu_{^3\Pi_{0^+}}(v) - \nu_{^3\Pi_{0^-}}(v) \quad .$$

Si nous portons sur un graphique la valeur de $\Delta\nu$ en fonction de $v + 1/2$ (Figure 24)

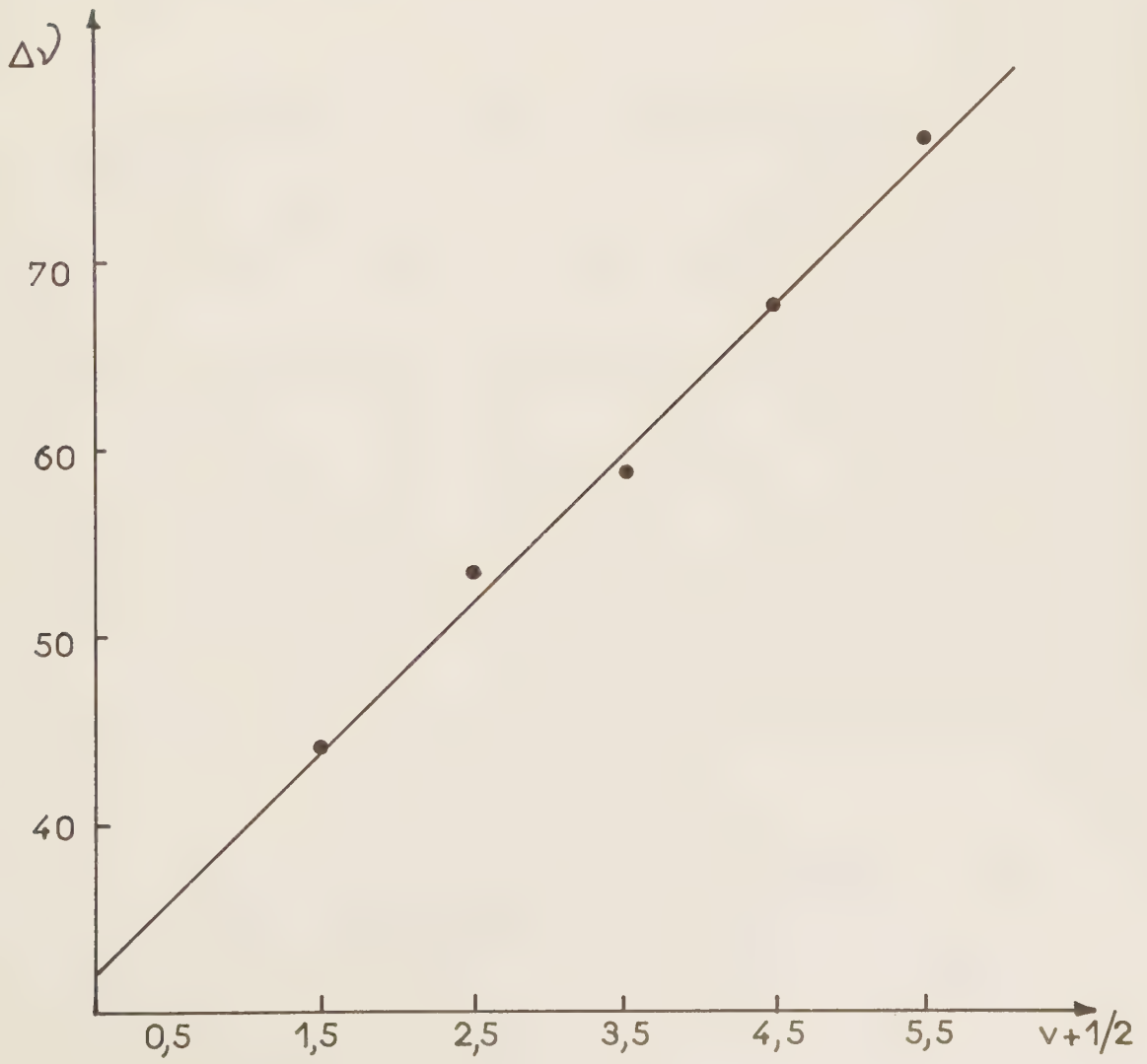


FIGURE 24 - Détermination graphique de la valeur de C_0 du dédoublement du composant $A^3\Pi_0$
$\Delta\nu\ (cm^{-1}) = \nu_{^3\Pi_{0^+}}(v) - \nu_{^3\Pi_{0^-}}(v)$.

nous constatons d'une part que la variation de $\Delta \nu$ en fonction de $v + 1/2$ est assez importante et d'autre part qu'à partir de la droite ainsi construite on calcule, en cm^{-1} :

$$C_0 = 32 + 7{,}6\,(v + 1/2)\,.$$

5) *Discussion*

En l'absence d'isotopes des atomes d'arsenic et de fluor, la numérotation vibrationnelle dans les différents sous-systèmes ne peut pas être établie simplement. Celle de l'état inférieur résulte de la comparaison à d'autres systèmes déjà étudiés. Pour les trois composants de l'état A , nous devons résoudre successivement les problèmes de leurs numérotation relative et absolue.

Nous avons établi la numérotation relative de telle sorte que les trois sous-états aient des constantes vibrationnelles et rotationnelles voisines. Ainsi que nous pouvons le constater dans les tableaux XI , XIII , XVI et XIX les constantes rotationnelles sont toujours très proches pour une même valeur de v et les constantes vibrationnelles sont sensiblement égales .

La numérotation absolue est obtenue en affectant le nombre 0 à la première colonne de chacun des trois tableaux de Deslandres (Tableaux X, XIV et XVII). Dans ces conditions pratiquement toutes les bandes sont classées et la distribution d'intensité dans chaque sous-système est en bon accord avec les facteurs de Franck-Condon que nous avons calculé à partir des fonctions de vibration de Morse (Tableaux XXII , XXIII et XXIV) .

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0,05	0,14	0,23	0,31 (F)	0,37 (F)	0,40(F)	0,39 (F)	0,36(M)	0,32 (f)	0,26 (f)	0,20 (f)
1	0,14 (f)	0,27 (f)	0,35 (F)	0,36 (M)	0,28 (f)	0,14	0,01	0,15 (f)	0,26 (f)	0,31 (f)	0,33 (f)
2	0,24(f)	0,36 (M)	0,34 (M)	0,18	0,03	0,20 (f)	0,28 (f)	0,25	0,14	0,00	0,13
3	0,34(f)	0,36(M)	0,17	0,10	0,26 (f)	0,25 (f)	0,11	0,07	0,21	0,25	0,20
4	0,40(M)	0,26	0,07	0,27 (f)	0,22 (f)	0,02	0,18	0,24	0,16	0,00	0,15
5	0,43(M)	0,01	0,25	0,24	0,01	0,22	0,22	0,06	0,13	0,22	0,18
6	0,41	0,10	0,30	0,05	0,21	0,21	0,00	0,19	0,21	0,07	0,11
7	0,36	0,25	0,21	0,16	0,24	0,01	0,21	0,18	0,01	0,18	0,19
8	0,29	0,34	0,04	0,27	0,09	0,20	0,19	0,04	0,21	0,15	0,04
9	0,21	0,36	0,15	0,24	0,13	0,23	0,02	0,21	0,13	0,09	0,20
10	0,15	0,33	0,28	0,08	0,25	0,01	0,21	0,15	0,10	0,21	0,07

TABLEAU XXII

Facteurs de FRANCK-CONDON : Transition $A\ ^3\Pi_2 - X(1)$

L'intensité visuelle des bandes est indiquée entre parenthèses :

f (faible); M (moyenne) ; F (forte).

v' / v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0,08	0,18	0,28 (f)	0,37 (M)	0,41(F)	0,41(F)	0,38 (F)	0,33 (F)	0,27(M)	0,20 (f)	0,15(f)
1	0,19	0,33(M)	0,38(M)	0,33 (F)	0,20(M)	0,02	0,15 (f)	0,27	0,33(M)	0,3 :(f)	0,31(f)
2	0,30(f)	0,39(M)	0,28	0,06	0,16 (f)	0,28 (f)	0,27	0,16	0,00	0,15	0,26
3	0,39(M)	0,33(f)	0,05	0,21	0,28(f)	0,17	0,04	0,20	0,26	0,20	0,07
4	0,43	0,17	0,19	0,29	0,11	0,13	0,25	0,19	0,02	0,15	0,24
5	0,03	0,03	0,30	0,14	0,15	0,25	0,12	0,11	0,22	0,19	0,03
6	0,38	0,22	0,26	0,09	0,26	0,10	0,15	0,23	0,10	0,10	0,21
7	0,31	0,33	0,09	0,26	0,15	0,14	0,23	0,05	0,17	0,21	0,07
8	0,23	0,37	0,11	0,26	0,07	0,25	0,05	0,19	0,19	0,01	0,18
9	0,16	0,35	0,26	0,13	0,24	0,13	0,18	0,19	0,04	0,21	0,14
10	0,10	0,28	0,34	0,07	0,25	0,09	0,23	0,02	0,21	0,11	0,12

TABLEAU XXIII

Facteurs de FRANCK-CONDON

Transition $A\,^3\Pi_1 - X(0^+)$

L'intensité visuelle des bandes est indiquée entre parenthèses :

f (faible) ; M (moyenne) , F (forte) .

v' / v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0,05	0,12	0,21(f)	0,29(F)	0,36(F)	0,39(F)	0,39(M)	0,37(M)	0,33(M)	0,27(f)	0,22(f)
1	0,13(f)	0,25(M)	0,34(F)	0,36(F)	0,30(M)	0,17	0,02	0,12	0,23	0,30	0,33(f)
2	0,23(f)	0,35(M)	0,34(F)	0,21	0,01	0,17(f)	0,27(f)	0,26(f)	0,17	0,04	0,10
3	0,32(f)	0,37	0,20(f)	0,06	0,24(f)	0,26(f)	0,15	0,03	0,18	0,25	0,22
4	0,32(M)	0,28	0,03	0,25(f)	0,24(f)	0,06	0,15	0,24	0,19	0,04	0,11
5	0,42(f)	0,13	0,22	0,26	0,04	0,19	0,23	0,10	0,09	0,21	0,20
6	0,41	0,06	0,30	0,10	0,19	0,23	0,04	0,16	0,22	0,11	0,07
7	0,37	0,23	0,24	0,12	0,25	0,05	0,18	0,20	0,05	0,16	0,20
8	0,30	0,33	0,08	0,26	0,13	0,17	0,21	0,00	0,19	0,18	0,01
9	0,23	0,36	0,11	0,25	0,09	0,24	0,03	0,20	0,16	0,05	0,19
10	0,16	0,34	0,26	0,12	0,24	0,12	0,18	0,18	0,06	0,21	0,10

TABLEAU XXIV

Facteurs de FRANCK-CONDON

Transition $A\,^3\Pi_0 - - X(1)$

L'intensité visuelle des bandes est indiquée entre parenthèses :

f (faible) ; M (moyenne) ; F (forte) .

V - ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE LES ETATS ELECTRONIQUES

Les configurations électroniques de basses énergies du monofluorure d'arsenic sont :

(I) $(3\sigma)^2\ (y\sigma)^2\ (w\pi)^4\ (x\sigma)^2\ (v\pi)^2$ $\quad X\ ^3\Sigma^-$, $a\ ^1\Delta$, $b\ ^1\Sigma^+$

(II) $\ldots\ldots\ (w\pi)^4\ (x\sigma)^2\ (v\pi)(u\sigma)$ $\quad ^1\Pi$, $^3\Pi_r$

(III) $\ldots\ldots\ (w\pi)^4\ (x\sigma)\ (v\pi)^3$ $\quad ^1\Pi$, $^3\Pi_i$

(IV) $\ldots\ldots\ (w\pi)^3\ (x\sigma)^2\ (v\pi)^3$ $\quad ^1\Sigma^+,\ ^1\Sigma^-,\ ^1\Delta\ ,^3\Sigma^+,^3\Sigma^-,\ ^3\Delta$.

La première est celle de l'état fondamental et des états a et b . Comme l'état A $^3\Pi$ est régulier, il ne peut avoir que la configuration (II) . L'état c' $^1\Pi$, dont les constantes vibrationnelles et rotationnelles sont très voisines de celles de l'état A , doit provenir également de cette configuration.

Nous connaissons donc cinq états électroniques de basses énergies ; ces états doivent interagir entre eux. Nous allons tenter d'interpréter nos résultats expérimentaux à l'aide de ces interactions. Il nous faut pour cela établir la matrice d'énergie dans la base des fonctions d'onde de ces différents états. Nous commençons donc par un bref rappel des différents éléments de cette matrice.

VI - MATRICE D'ENERGIE

L'hamiltonien total du problème s'écrit :

$$H = H_{ev} + H_{so} + H_{rot} + H_{ss} + H_{NS} \quad .$$

Les éléments de matrice de chacun des hamiltoniens de la somme ont été étudiés par de nombreux auteurs, notamment HOUGEN, FREED , LEFEBVRE-BRION , FIELD et coll. dont nous ne faisons que rappeler ici les résultats essentiels (15, 28-30) .

1) H_{ev} : En l'absence de rotation l'hamiltonien d'une molécule s'écrit :

$$H = H_{ev} + H_{so} \quad .$$

Dans la base des fonctions d'onde $| \Lambda\ S\ \Sigma >$ et pour $\Delta S = \Delta\Lambda = \Delta\Sigma = 0$ les éléments de matrice de H_{ev} sont :

$$< \Lambda\ S\ \Sigma\ |\ H_{ev}\ |\ \Lambda\ S\ \Sigma\ > = T_e + T_v \quad .$$

Si l'on considère les perturbations homogènes entre deux spins orbitales différentes, les éléments de matrice sont non diagonaux en v et de la forme

$$< \Lambda^{(1)} \Sigma \; S \; v_1 \; J | \; H_{ev} \; | \Lambda^{(2)} \Sigma \; S \; v_2 \; J > \approx H_e \cdot S_{v_1 \; v_2} \; .$$

2) H_{so} : L'énergie d'interaction spin orbite pour chaque composante Σ s'écrit :

$$E_{so} = < \Lambda \; S \; \Sigma \; v \; | \; H_{so} | \; \Lambda \; S \; \Sigma \; v > \; .$$

Dans le cas de deux noyaux à n électrons on démontre que cet hamiltonien vaut

$$H_{so} \simeq \sum_{i=\ell}^{n} \left[\zeta_A (r_{iA}) \; \vec{\ell}_{iA} \cdot S_i + \zeta_B (r_{iB}) \; \vec{\ell}_{iB} \cdot S_i \right] \; ,$$

avec

$$\zeta_k (r_{ik}) = \frac{\alpha^2}{2} \quad \frac{Z_{eff,k}}{r_{ik}^3} \quad \text{et} \quad Z_{eff,k} < Z_k \; .$$

L'opérateur H_{so} ne peut agir qu'entre deux états ayant même valeur de Ω ; comme $\Omega = \Lambda + \Sigma$, on distingue deux cas :

a - $\Delta \Lambda = \Delta \Sigma = \Delta \Omega = 0$: éléments diagonaux représentant l'énergie au premier ordre; les éléments de matrice s'écrivent alors

$$E_{so}^{(1)} = < S \; \Sigma \; \Omega \; v \; | \sum_i \sum_k \zeta_k (r_{ik}) \; \vec{\ell}_{ik} \cdot S_{ik} \; | \Lambda \; S \; \Sigma \; \Omega \; v >$$

$$= A < \Lambda \; \Sigma \; | \; L_z \; S_z \; | \Lambda \; \Sigma \; > = A_v \; \Lambda \; \Sigma \; .$$

b - $\Delta \Lambda = \pm 1$; $\Lambda \Sigma = \mp 1$ termes non diagonaux. Ils sont de deux types selon qu'ils apparaissent entre états de même multiplicité ($\Delta S = 0$) ou entre états de multiplicité différente ($\Delta S = \pm 1$) appartenant à la même configuration.

Nous utiliserons les notations suivantes :

- Les éléments diagonaux en S et non diagonaux en Λ :

$$\Delta S = 0 \quad ; \quad \Delta \Lambda = \pm 1 \quad ; \quad \Delta \Sigma = \mp 1$$

$$< \Lambda S \Omega \; , \frac{A}{2} | \; L^{\pm} \; S^{\mp} | \; \Lambda' S \Omega' > = \alpha_{\Lambda,\Lambda \mp 1} \left[S(S+1) - \Sigma (\Sigma \pm 1) \right]^{1/2}$$

avec $\alpha_{\Lambda,\Lambda \mp 1} = < \Lambda | \frac{A}{2} L^{\pm} | \Lambda \mp 1 >$.

- Les éléments non diagonaux en S :

• $< \Lambda \; S \; \Sigma \; | \; H_{so} \; | \; S' \; \Lambda \; \Sigma' > = A^{SS'}_{\Lambda\Lambda,\Sigma\Sigma}$ pour une spin orbitale différente .

• $< S \; \Lambda \; \Sigma \; | \; H_{so} \; | \; S' \; \Lambda \; \Sigma > = A^{SS'}_{\Lambda\Lambda,\Sigma\Sigma} \simeq A$ si les deux états appartiennent à la même configuration.

3) H_{rot} : L'hamiltonien de rotation de la molécule s'écrit :

$$H_{rot} = B \left[(J^2 - J_z^2) + (S^2 - S_z^2) + (L^2 - L_z^2) \right] + B \left[(L^+ S^- + L^- S^+) - (J^+ L^- + J^- L^+) - (J^+ S^- + J^- S^+) \right]$$

avec

$$B = < v | \frac{1}{2 \mu r^2} | v >$$

et l'énergie au premier ordre est :

$$E_{rot} = B \left[J (J+1) - \Omega^2 + S (S+1) - \Sigma^2 + L (L+1) - \Lambda^2 \right] .$$

Les termes $(J^+ L^- + J^- L^+)$; $(J^+ S^- + J^- S^+)$ et $(L^+ S^- + L^- S^+)$ donnent naissance aux éléments non diagonaux. Pour les calculer on applique les règles suivantes :

$$< S , \Sigma \pm 1 | S^{\pm} | S , \Sigma > = \left[S (S + 1) - \Sigma (\Sigma \pm 1) \right]^{1/2}$$

$$< J, \Omega \pm 1 | J^{\mp} | J , \Omega > = \left[J (J + 1) - \Omega (\Omega \pm 1) \right]^{1/2}$$

et on pose :

$$\beta_{\Lambda,\Lambda \pm 1} = < \Lambda | B L^{\mp} | \Lambda \pm 1 >$$

4) H_{ss} : L'hamiltonien spin spin d'une molécule possède les éléments de matrice :

· a - *diagonaux*

$$< S \Lambda \Sigma | H_{ss} | S \Lambda \Sigma > = \frac{2}{3} \lambda \left[3 \Sigma^2 - S (S+1) \right] = \varepsilon' \left[3 \Sigma^2 - S(S+1) \right]$$

ε' étant le paramètre d'interaction spin spin .

b - *non diagonaux*

$$\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 2$$

$$\langle S\,\Lambda\,\Sigma,\ \Omega = 0 \mid H_{ss} \mid S - \Lambda - \Sigma,\ \Omega = 0 \rangle = 2\alpha\ .$$

5) H_{NS} : Dans une molécule en rotation il existe un moment magnétique qui interagit avec le moment magnétique des spin électroniques . Cette interaction n'est en réalité qu'une partie de l'opérateur H_{so} qui s'écrit

$$H_{so,\,TOT} = H_{so} + H_{NS}$$

H_{so} étant l'hamiltonien décrit plus haut et

$$H_{NS} = \gamma'_{NS}\left[(J - L - S) \wedge S\right] = \gamma'_{NS}\left[J \wedge S - L \wedge S - S^2\right].$$

Si l'on néglige le terme en $L \wedge S$ qui ne dépend pas de J , la contribution à l'énergie sera alors pour les éléments diagonaux :

$$\langle S\,\Lambda\,\Sigma \mid \gamma'_{NS}(J_z\,S_z - S^2) \mid S\,\Lambda\,\Sigma \rangle$$

$$= \gamma'_{NS}\left[\Omega\,\Sigma - S(S+1)\right]$$

γ'_{NS} étant le paramètre d'interaction spin rotation. Les éléments non diagonaux sont :

$$\langle S\,\Lambda\,\Sigma \mid\mid \gamma'_{NS}(J^{\pm}\,S^{\mp}) \mid\mid S\,\Lambda\,\Sigma \pm 1 \rangle$$

$$= \frac{1}{2}\,\gamma'_{NS}\left[S(S+1)\,(\Sigma \pm 1)\right]^{1/2}\left[J(J+1) - \Omega\,(\Omega \mp 1)\right]^{1/2}.$$

Nous venons de passer en revue tous les éléments de matrice nécessaires pour construire la matrice d'énergie des états $^3\Pi$ et $^3\Sigma$. D'après les règles de sélection déjà citées nous voyons que :

a - l'état $^3\Sigma$ peut interagir avec :

- des états électroniques voisins ayant même multiplicité mais différents Λ ($\Delta S = 0$; $\Delta\Lambda = \pm 1$) c'est à dire des états $^3\Pi$.

- des états électroniques de multiplicités différentes mais ayant même valeur de Ω ($\Delta S = \pm 1$; $\Delta\Omega = 0$) donc des états $^1\Pi$, $^1\Sigma$ $^5\Sigma$.

b - l'état $^3\Pi$ peut interagir avec des états tels que :

- $\Delta S = 0$; $\Delta \Lambda = \pm 1$ donc des états $^3\Delta$, $^3\Sigma$.
- $\Delta S = \pm 1$; $\Delta \Omega = 0$ donc des états $^1\Delta$, $^1\Pi$, $^1\Sigma$, $^5\Sigma$.

En toute rigueur il nous faudrait donc construire la matrice d'énergie des états $^3\Pi$ et $^3\Sigma$ et de tous les états pouvant interagir avec. Mais pour simplifier le problème nous ne tiendrons compte que des états provenant des deux configurations électroniques les plus basses π^2 et $\sigma\pi$ en supposant que les autres états sont beaucoup trop loin pour que leur interaction avec les états $^3\Pi$ et $^3\Sigma$ soient notables. Comme HOUGEN nous adopterons des fonctions de base de la forme $(2)^{-1/2} | \Lambda S \Sigma ; \Omega J M > \pm | -\Lambda S -\Sigma ; -\Omega J M >$ qui ont une parité bien définie .

Tous les résultats précédents permettent de construire la matrice d'énergie du tableau XXV . Nous allons maintenant utiliser ces éléments pour interpréter la structure des états X $^3\Sigma^-$ et A $^3\Pi$ du monofluorure d'arsenic .

VII - ETAT X $^3\Sigma^-$

1) *Etat* X $^3\Sigma^-$ *isolé* :

Si nous considérons un état $^3\Sigma^-$ isolé, la levée de dégénérescence en l'absence de rotation est provoquée par l'interaction spin spin . L'écart entre les sous états $^3\Sigma^-_1$ et $^3\Sigma^-_{0+}$ est d'après le tableau XXV

$$(\varepsilon'_\Sigma - \gamma_\Sigma) - (-2\varepsilon'_\Sigma - 2\gamma'_\Sigma) = (3\varepsilon'_\Sigma + \gamma_\Sigma) = 2\lambda_{ss} + \gamma'_\Sigma$$

$$\simeq 2\lambda_{ss}$$

en posant $\lambda_{ss} = \frac{3}{2}\varepsilon'_0$.

Les valeurs de λ_{ss} sont toujours faibles et dans le cas de molécules lourdes, on peut les négliger par rapport aux autres effets.

La rotation de la molécule fait apparaître un élément non diagonal dans la matrice d'énergie. En prenant l'état $^3\Sigma^-_{1f}$ comme origine des énergies et en appliquant la théorie des perturbations du deuxième ordre, on déduit que l'état $^3\Sigma^-_{1e}$ sera repoussé vers le haut d'une quantité

$$\Delta\nu_{ef} = \frac{4\left(B_{^3\Sigma^-} - \frac{\gamma'}{2}\right)^2 x}{E(^3\Sigma^-_1) - E(^3\Sigma^-_{0+})} - \frac{4B^2_{^3\Sigma^-}}{E(^3\Sigma^-_1) - E(^3\Sigma^-_{0+})}$$

$= 0{,}0038\ J(J+1)$ avec $B = 0{,}37$ et $E(^3\Sigma^-_1) - E(^3\Sigma^-_{0+}) = 138{,}68\ cm^{-1}$.

	$^1\Pi_1$	$^3\Pi_2$	$^3\Pi_1$	$^3\Pi_0$	$^1\Sigma_0^+$	$^1\Delta_2$	$^3\Sigma_1^-$	$^3\Sigma_{0^+}^-$
$^1\Pi_1$	$E_{^1\Pi} + B_{^1\Pi}(X-1)$							
$^3\Pi_2$	0	$E_{^3\Pi} + A + B_{^3\Pi}(x-3) + \varepsilon'_\Pi$						
$^3\Pi_1$	$-A^{01}_{11,00}$	$-(B_{^3\Pi} - \frac{\gamma_\Pi}{2})[2(\lambda-2)]^{1/2}$	$E_{^3\Pi} + B_{^3\Pi}(x-1) - 2\varepsilon_\Pi - 2\gamma'_\Pi$					
$^3\Pi_0$	0	0	$-B_{^3\Pi} - \frac{\gamma_\Pi}{2} 2x^{1/2}$	$E_{^3\Pi} - A + B_{^3\Pi} x \quad 1 + \varepsilon'_\Pi - 2\gamma'_\Pi + \alpha$ $(-\alpha)$				
$^1\Sigma_0^+$	$-2\beta_{10} x^{1/2}$ (0)	0	0	$2^{1/2} A^{01}_{01,01}$ (0)	$E_{^1\Sigma} + B_{^1\Sigma} x$			
$^1\Delta_2$	$-\beta_{12}(x-2)^{1/2}$	$A^{01}_{21,01}$	0	0	0	$E_{^1\Delta} + B_{^1\Delta}(x-4)$		
$^3\Sigma_1^-$	$A^{01}_{10,01}$	$\beta_{10}(x-2)^{1/2}$	$2^{1/2}(\beta_{10} + \alpha_{10})$	$\beta_{10} x^{1/2}$	0	0	$B_{^3\Sigma} x + \varepsilon'_\Sigma - \gamma'_\Sigma$	
$^3\Sigma_{0^+}^-$	0	0	$-\beta_{10}(2x)^{1/2}$ (0)	$-2(\alpha_{10} + \beta_{10})$ (0)	$A^{01}_{00,00}$	0	$-2(B_{^3\Sigma} - \frac{\gamma_{^3\Sigma}}{2}) x^{1/2}$ (0)	$0 + B_{^3\Sigma}(x \quad 2)$ $-2\varepsilon'_\Sigma - 2\gamma'_\Sigma$

TABLEAU XXV - Matrice d'énergie des états $A\,^3\Pi$, $X\,^3\Sigma^-$, et des états électroniques voisins .

où $x = J(J+1)$; $\beta_{\Lambda,\Lambda\pm1} = \langle \Lambda | BL^{\mp} | \Lambda \pm 1 \rangle$; $\alpha_{\Lambda,\Lambda\mp1} = \langle \Lambda | \frac{A}{2} L^{\pm} | \Lambda \mp 1 \rangle$ et $A^{SS'}_{\Lambda\Lambda',\Sigma\Sigma'} = \langle \Lambda\, S\, \Sigma | H_{SO} | \Lambda'\, S'\, \Sigma' \rangle$

Ceci est en très bon accord avec le résultat expérimental puisque nous avons montré lors de l'étude du sous-système $A\,^3\Pi_2 - X\,(1)$ que

$$\Delta \nu_{cf}\ (J) \quad 0{,}0037\ J\,(J+1)\ .$$

2) *Interaction avec les états électroniques voisins*

Les éléments de matrice non diagonaux dus au couplage spin orbite avec les états électroniques voisins sont contenus dans le tableau XXV . Ces éléments ont été évalués par divers auteurs dans l'hypothèse de « pure précession »(14 ,25 , 31 , 32) . Ce sont ces valeurs que nous utiliserons pour calculer les déplacements des sous états $X\,(0^+)$ et $X\,(1)$ par la théorie des perturbations du deuxième ordre .

a - *état* $^1\Sigma^+_0$

$$A^{01}_{00,00} = \langle\, ^3\Sigma^-\ , S_z = 0 \mid H_{so} \mid\ ^1\Sigma^+ \rangle - \langle\, p^{\Pi} \mid H_{so} \mid\ p^{\Pi} \rangle = 2A$$

d'où $$2\,\lambda^{I}_{so} = \frac{4A^2}{E\,(^1\Sigma^+_0) - E\,(^3\Sigma^-_0,)}$$

b - *états* $A\,^3\Pi$ et $c'\,^1\Pi$

$$-2\,\alpha_0 - \langle\, 3\,\Sigma^-\ , S_z = 0 \mid H_{so} \cdot\ ^3\Pi_0 \rangle \quad A\sqrt{2}$$

$$A^{01}_{10,01} = \langle\, ^3\Sigma^-\ , S_z = 1 \mid H_{so} \mid\ ^1\Pi_1 \rangle \quad = A$$

d'où $$2\lambda^{II}_{so} = \frac{2A^2}{E\,(^3\Pi_0) - E\,(^3\Sigma^-_0)} - \frac{A^2}{E\,(^3\Pi_1) - E\,(^3\Sigma^-_1)} - \frac{A^2}{E\,(^1\Pi_1) - E\,(^3\Sigma^-_1)}$$

Nous négligeons les corrections dues à β_{10}.

L'intervalle énergétique entre les états $^1\Pi$ et $^3\Pi$ étant généralement faible devant celui qui les sépare de l'état $X\,^3\Sigma^-$, la contribution essentielle au paramètre λ provient de l'interaction avec l'état $b\,^1\Sigma^+$. Pour le monofluorure d'arsenic le calcul donne $2\,\lambda = 151 + 3 = 154\ cm^{-1}$, soit une valeur voisine du résultat expérimental.

En conclusion la structure fine de l'état $X\ ^3\Sigma^-$ peut se schématiser comme sur la Fig.25 .

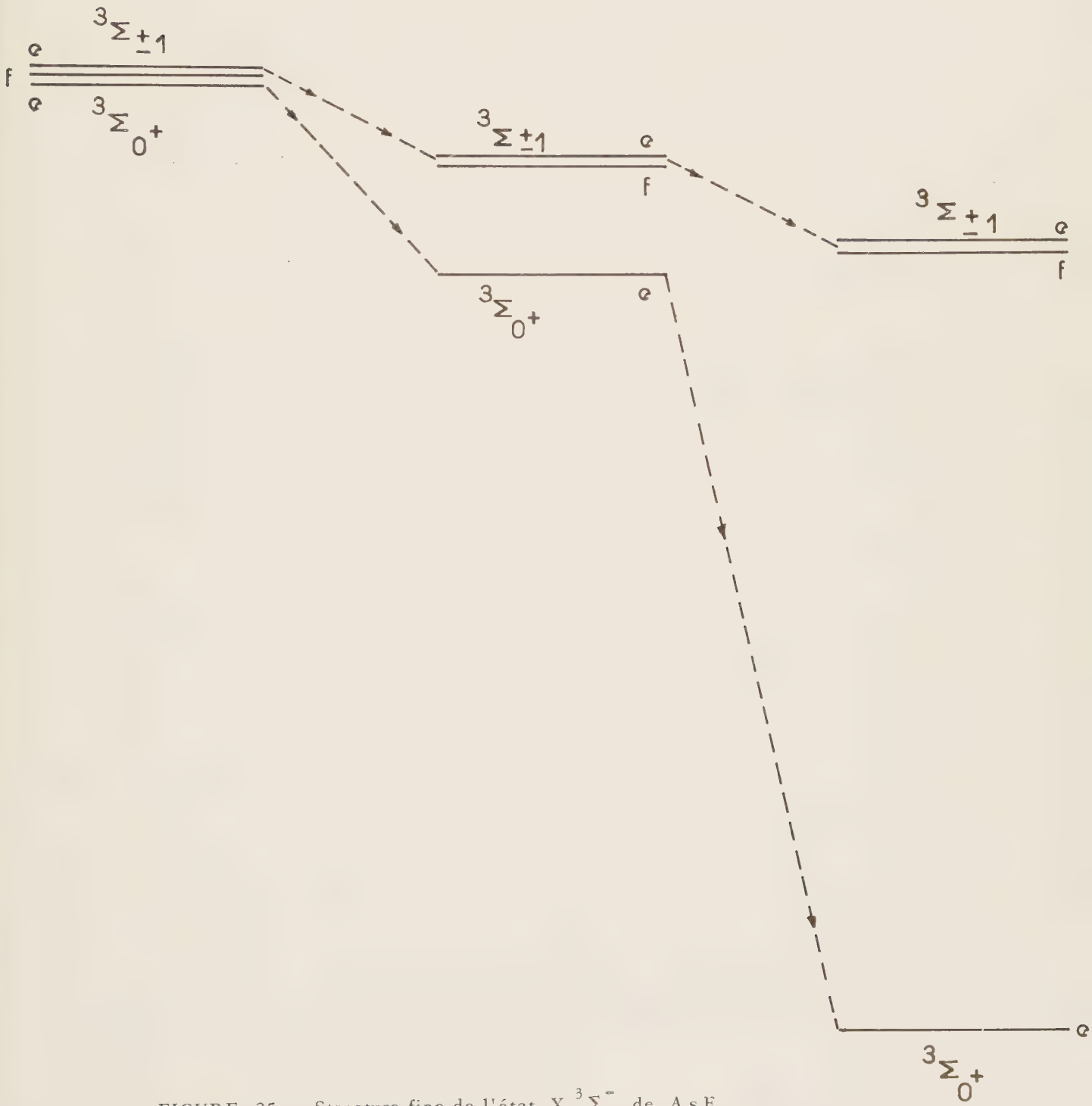


FIGURE 25 - Structure fine de l'état $X\ ^3\Sigma^-$ de AsF.
Les déplacements dus aux interactions spin spin ne sont pas représentés

VIII - ETAT $A\,^3\Pi$

1) *Etat* $^3\Pi$ *isolé*

Les énergies au premier ordre des trois composants sont d'après le tableau XXV :

$$E\,^3\Pi_2 = E_{^3\Pi} + A \mp 3\,B_{^3\Pi} + \varepsilon'_{\Pi} \simeq E_{^3\Pi} + A$$

$$E\,^3\Pi_1 = E_{^3\Pi} + B_{^3\Pi} - 2\,\varepsilon'_{\Pi} - 2\,\gamma'_{\Pi} \simeq E_{^3\Pi}$$

$$E\,^3\Pi_0 = E_{^3\Pi} - A + B_{^3\Pi} + \varepsilon'_{\Pi} - 2\,\gamma'_{\Pi} \simeq E_{^3\Pi} - A \quad .$$

Les trois sous états sont dans ce cas régulièrement espacés dans l'échelle énergétique. A est la constante de couplage spin orbite, et sa valeur approchée sera pour AsF :

$$A \simeq \frac{E(^3\Pi_2) - E(^3\Pi_0)}{2} = 717\ cm^{-1} \quad .$$

2) *Interaction avec les états électroniques voisins*

Les éléments de matrice de l'opérateur spin orbite sont contenus dans le tableau XXV .

a - *Sous état* $A\,^3\Pi_2$

Il apparaît un élément de matrice avec l'état $^1\Delta$; le sous état $A\,^3\Pi_2$ sera donc repoussé vers le haut .

$$A^{01}_{21,01} = \langle\, ^3\Pi_2 \mid H_{so} \mid {}^1\Delta_2 \,\rangle = A\sqrt{2} \qquad (31)$$

et

$$\Delta\nu = \frac{2A^2}{E(^3\Pi) - E(^1\Delta)} \simeq 51\ cm^{-1}$$

en utilisant la valeur $A = 717\ cm^{-1}$ dans l'hypothèse d'un état isolé. Nous en déduisons une valeur plus précise de la constante spin orbite : $A = 691\ cm^{-1}$.

Le dédoublement Λ de ce composant est négligeable .

b - *Sous état* $A\,^3\Pi_1$

Le sous état $A\,^3\Pi_1$ se mélange essentiellement avec l'état isoconfigurationnel $c'\,^1\Pi$, qui le repousse vers le bas de :

$$\frac{(A^{01}_{11,00})^2}{E(^1\Pi_1) - E(^3\Pi_1)} = \frac{A^2}{E(^1\Pi_1) - E(^3\Pi_1)} \simeq 79 \text{ cm}^{-1}$$

Il interagit également avec le sous état X (1), comme nous l'avons déjà vu, qui le déplace vers le haut de

$$\frac{A^2}{E(^3\Pi) - E(^3\Sigma^-)} \simeq 18 \text{ cm}^{-1} .$$

Le déplacement global sera donc de 61 cm^{-1}, ce qui correspond à la valeur expérimentale, 62 cm^{-1}.

Dédoublement Λ

L'interaction avec l'état $^3\Sigma^-_{0^+}$ d'une part, et le composant $A\ ^3\Pi_0$ d'une autre part, sera responsable du dédoublement Λ : les niveaux de rotation e sont repoussés par les niveaux analogues du sous état $X\ ^3\Sigma^-_{0^+}$ alors que les niveaux f ne sont pas affectés. Le déplacement de chaque niveau e sera égal à

$$\Delta\nu_{ef} = \frac{2\beta_0^2 J(J+1)}{E(^3\Sigma^-) - E(^3\Pi_1)}$$

c'est à dire

$$\frac{4 B_v^2 J(J+1)}{E(^3\Sigma^-) - E(^3\Pi_1)}$$

dans l'hypothèse de pure précession. Nous trouvons :

$$\Delta\nu_{ef}(J) = 1{,}2 .10^{-5} J(J+1) .$$

L'expression expérimentale étant

$$\Delta\nu_{ef}(J) = 4{,}5 . 10^{-5} J(J+1) .$$

Le déplacement des niveaux $A\ ^3\Pi_{1(e)}$ par rapport aux niveaux $A\ ^3\Pi_{1(f)}$ sous l'effet du composant $A\ ^3\Pi_0$ est donné par la relation

$$\Delta\nu_{ef} = \frac{2 B_v^2 J(J+1)}{E(^3\Pi_{1(e)}) - E(^3\Pi_{0(e)})} - \frac{2 B^2 J(J+1)}{E(^3\Pi_{1(f)}) - E(^3\Pi_{0(f)})}$$

Contrairement à ce que l'on doit s'attendre à partir du tableau XXV , les deux termes à droite ne sont pas égaux et la différence vaut

$$1,4 \ . \ 10^{-5} \ J (J+1) .$$

Ceci porte la valeur calculée du dédoublement Λ à

$$2,6 \ . \ 10^{-5} \ J (J+1) .$$

La variation en fonction de v du dédoublement C_0 du composant $A\,^3\Pi_0$ étant très grande (voir plus bas), l'écart entre les valeurs, calculée et expérimentale, de Λ ne peut être significatif que pour les valeurs de $v \leqslant 3$.

c - *Sous état* $^3\Pi_0$

Les niveaux f du composant $^3\Pi_0^-$ ne sont pratiquement pas déplacés par l'action des états électroniques voisins, contrairement aux niveaux e du composant $^3\Pi_0^+$. Il en résulte un dédoublement C_0 important qui provient de plusieurs effets qui sont :

- l'interaction spin spin $2\ \alpha$, que nous négligeons pour le monofluorure d'arsenic ,

- l'interaction spin orbite κ avec l'état $b\,^1\Sigma_0^+$:

$$\kappa = \frac{(\sqrt{2} \ A^{01}_{01,01})}{E(^3\Pi) - E\,(^1\Sigma^+)} = \frac{2\,A^2}{E(^3\Pi) - E\,(^1\Sigma^+)} \simeq 80 \text{ cm}^{-1} ,$$

- l'interaction spin orbite γ avec l'état $X\,^3\Sigma^-_{0^+}$:

$$\gamma = \frac{4\ \alpha^2_0}{E(^3\Pi) - E(^3\Sigma^-)} - \frac{2\ A^2}{E(^3\Pi) - E(^3\Sigma^-)} = 38 \text{ cm}^{-1} .$$

Nous avons donc globalement :

$$C_0 = \Delta\nu_{ef} = \gamma + \kappa - 2\ \alpha \simeq 118 \text{ cm}^{-1} .$$

L'étude expérimentale donne une valeur beaucoup plus faible, surtout pour les petites valeurs de v , puisque nous avons vu que

$$C_0 \ (\text{cm}^{-1}) \quad 32 + 7,6 (v + 1/2) :$$

En conclusion la structure fine de l'état $A\,^3\Pi$ peut se schématiser comme sur la figure 26.

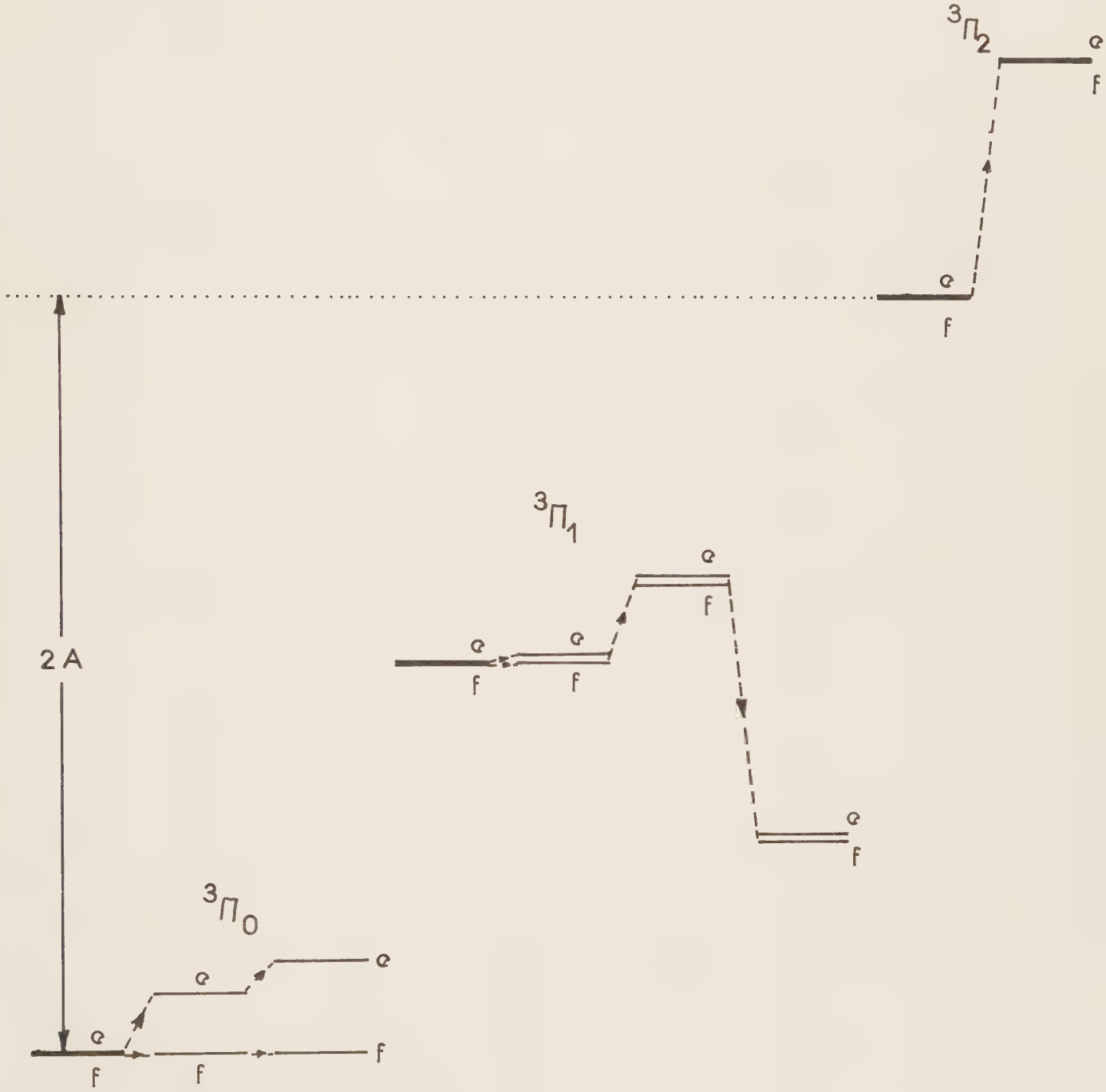


FIGURE 26 - Structure fine de l'état $A\,^3\Pi$ de AsF .
Les déplacements dus aux interactions spin spin ne sont pas représentés.

3) *Constante de couplage spin orbite*

Comme nous l'avons déjà vu, la constante de couplage spin orbite A de l'état $A\,^3\Pi$ vaut 691 cm^{-1}.

Dans l'approximation à une seule configuration, cette constante A vaut :

$$A = a_\pi / 2 = 1/2 < \pi | \Sigma_k \zeta_k | \pi > .$$

Si l'on admet que l'orbitale π du monofluorue d'arsenic est une combinaison linéaire des orbitales 4 p de l'arsenic et 2 p du fluor, a s'exprime en fonction des constantes de couplage des atomes :

$$a_\pi = C_1^2 \; a\,(As) + C_2^2 \; a\,(F) = 2A .$$

Nous trouvons $2A = 1382$ cm^{-1}. Comme

$$a\,(As) = 1464 \quad cm^{-1}$$

et

$$a\,(F) = 269 \quad cm^{-1}$$

nous en déduisons que l'orbitale π du monofluorure d'arsenic est pratiquement centrée sur l'atome d'arsenic.

J	R_{ff}	Q_{ef}	P_{ff}	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
3		29668,59				
4		67,85 *				
5		66,93				
6		65,87				
7	29669,05	64,64		29668,83	29664,39 *	29660,76
8	68,21 *	63,14	29658,74	67,88 *	62,88 *	58,44
9	67,07	61,52 *	56,50 *	66,74 *	61,18	56,20
10	65,71	59,68	54,14	65,42	59,29	53,80
11	64,39 *	57,74	51,64	63,93 *	57,19	51,19
12	62,74 *	55,60	48,88	62,16	54,97 *	48,40 *
13	60,91	53,20	46,00	60,29	52,50 *	45,36
14	58,97	50,63	42,88	58,20	49,90	42,07 *
15	56,83	47,92	39,63	55,95	47,04 *	38,72 *
16	54,43	45,01 *	36,14	53,46	44,05	35,27 *
17	51,97	41,93	32,51	50,76	40,94 *	31,39
18	49,22	38,72	28,75	48,04 *	37,51	27,56 *
19	46,34	35,27 *	24,72	45,01 *	33,95 *	23,33
20	43,23	31,67	20,60	41,68	30,05	19,04
21	39,99	27,79	16,26	38,34	26,16	14,54
22	36,59	23,87	11,70	34,69	22,01	09,85
23	32,95	19,70	07,00	30,95	17,68	05,00
24	29,15	15,36	02,10	26,93 *	13,15	29599,87
25	25,18	10,82	29596,97	22,81	08,46	94,65
26	20,97	06,12	91,76	18,47	03,57	89,20
27	16,65	01,22	86,30	13,93	29598,48	83,59
28	12,12	29596,12	80,68	09,22	93,22	77,76
29	07,42	90,88	74,91	04,27	87,72	71,70
30	02,56	85,48	68,91	29599,20	82,10	65,56
31	29597,48	79,95 *	62,80	93,93	76,26	59,15
32	92,23	74,03	56,37	88,38	70,21	52,50
33	86,79	68,04	49,83	82,74	64,01	45,79
34	81,13	61,89	43,07	76,89	57,60	38,84
35	75,34	55,48	36,20	70,82	50,97	31,70
36	69,36	48,93	29,10	64,57	44,17	24,36
37	63,18	42,21	21,86	58,20	37,20	16,82
38	56,81	35,31	14,38	51,49	30,04	09,13
39	50,23	28,22	06,79	44,66	22,70	01,26
40	43,46	20,96	29498,95	37,68	15,17	29493,10 *
41	36,61	13,52	90,96	30,51	07,42	84,88
42	29,50	05,87	82,73	23,09	29499,51	76,36
43	22,22	29498,04	74,34	15,54	91,39	67,77
44	14,74	90,02	65,90 *	07,77	83,07 *	58,88
45	07,08	81,81	57,15 *	29499,86	74,59	49,84
46	29499,23	73,45	48,24 *	91,65	65,90 *	40,68
47	91,20	64,90	39,11	83,35	57,04 *	
48	83,07 *	56,12	29,83	74,85 *	47,98	
49	74,85 *	47,21	20,34	66,23 *	38,71	
50	66,23 *	38,07	10,66	57,48 *	29,32	
51	57,49 *	28,79	00,72	48,24 *	19,71 *	
52	48,79	19,31		38,85 *	09,84	
53	39,94	09,61		29,32	29399,77 *	
54		29399,77			89,40	
55		89,63				

TABLEAU XII a

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (7,0) du sous-système $A\,^3\Pi_2 - X(1)$

* raies superposées.

J	R_{ff}	Q_{ef}	P_{ff}	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
3		29280,96 *			29280,90 *	
4		80,25			80,16	
5		79,36	29277,30		79,23 *	
6		78,31 *	75,65 *		78,13	
7	29281,30	77,04 *	73,70 *		76,85	
8	80,64	75,65 *	71,40	29280,39	75,41	
9	79,64	74,05	69,04	79,28 *	73,70 *	29268,73
10	78,42	72,31	66,71	77,99	71,84 *	66,28
11	77,04 *	70,32	64,21	76,51	69,87	—
12	75,51	68,23	61,54	74,90	67,65	60,94
13	73,70 *	65,91	58,67	73,04	65,25	57,98 *
14	71,84 *	63,43	55,65	71,02	62,67	54,97 *
15	69,72	60,81	52,46	68,84	59,88	51,56
16	67,45	57,98 *	49,06	66,47	56,98	48,06
17	65,01	54,97 *	45,48	63,89	53,82	44,38
18	62,36	51,77 *	41,76	61,13	50,52	40,52
19	59,56	48,44	37,81	58,17	47,02	36,45
20	56,60	44,89	33,75	54,97 *	43,34	32,21
21	53,42	41,18	29,46	51,77 *	39,47	27,77
22	50,14	37,28	25,05	48,25	35,42	23,14
23	46,57	33,20	20,38	44,54	31,19	18,37
24	42,88	28,95	15,58	40,70	26,77	13,38
25	38,00	24,53	10,60	36,63	22,15	08,24
26	34,97	19,91	05,45	32,40	17,36	02,89
27	30,72	15,12	00,09	28,00	12,41	29197,36
28	26,31	10,17	29194,60	23,37	07,23	91,62
29	21,74	05,03	88,88	18,57	01,89	85,74
30	16,98	29199,71	83,01	13,61	29196,36	79,67
31	12,01	94,23	76,99	08,43	90,62	73,38
32	06,89	88,54	70,72	03,09	84,76	66,93
33	01,57	82,68	64,32	29197,56	78,64	60,30
34	29196,10	76,65	57,75	91,84	72,36 *	53,47
35	90,43	70,41	50,97	85,92	65,93 *	46,48
36	84,61	64,02	44,03	79,85	59,29	39,30 *
37	78,54	57,47	36,91	73,58	52,47	31,98 *
38	72,36 *	50,72	29,67	67,09	45,45	24,43 *
39	65,93 *	43,75	22,18	60,45	38,24	16,68 *
40	59,41	36,68	14,56	53,63	30,92	08,75 *
41	52,67	29,43	06,71	46,58	23,32	00,64
42	45,75	21,97	29098,71	39,38 *	15,62	29092,32 *
43	38,62	14,32	90,50	31,98 *	07,69	83,86 *
44	31,40	06,51	82,14	24,43 *	29099,58	75,27
45	23,90	29098,50	73,60	16,68 *	91,27	66,39
46	16,29	90,31	64,86	08,61 *	82,78	57,33
47	08,47 *	81,85 *	55,93	00,47 *	74,11	48,11
48	00,47	73,39	46,86	29092,20	65,22	38,72
49	29092,32 *	64,66	37,57 *	83,76 *	56,18 *	29,09
50	83,86 *	55,75	28,11 *	75,14	46,96	19,31
51	75,37	46,66	18,49 *	66,25	37,57 *	
52	66,57	37,39		57,16	28,11 *	
53	57,64	27,95 *				
54	48,60	18,31 *				
55	39,28					
56	29,85					
57	20,20					

TABLEAU XII b

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (6,0) du sous système $A\,^3\Pi_2 - X\,(1)$.

* raies superposées.

J	R_{ff}	Q_{ef}	P_{ff}	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
2		28889,75 *			28889,70 *	
3		89,24 *			89,17 *	
4		88,55			88,45	
5		87,67			87,55	
6		86,65			86,51	
7		85,43			85,21	
8		84,05			83,75	
9		82,48 *			82,13	
10		80,74			80,32	
11		78,86			78,36	
12		76,77		28883,35	76,18	
13	28882,42	74,52		81,72	73,84	
14	80,53 *	72,10	28864,20 *	79,76	71,34	28863,50
15	78,51	69,50	61,08	77,62	68,63	60,19
16	76,31	66,74	57,74	75,30	65,73	56,75
17	73,92	63,80	54,25	72,80	62,67	53,13
18	71,34	60,68	50,57	70,07	59,41	49,33
19	68,63	57,40	46,72	67,23	55,99	45,35
20	65,74	53,96	42,71	64,20 *	52,40	41,17
21	62,67	50,32	38,51	60,98	48,63	36,82
22	59,41	46,50	34,19	57,57	44,68	32,29
23	55,99	42,53	29,56 *	53,97	40,52	27,61
24	52,40	38,38	24,87 *	50,21	36,20	22,72
25	48,62	34,05	20,01 *	46,25	31,67	17,68
26	44,67	29,56 *	15,00 *	42,15	26,98	12,42
27	40,52	24,87 *	09,72 *	37,82	22,13	06,98
28	36,20	20,01 *	04,33	33,32	17,10	01,37 *
29	31,81	15,00 *	28798,78	28,66	11,87	28795,65 *
30	27,17	09,79 *	93,01	23,79	06,45	89,66
31	22,35	04,44	87,09	18,79	00,87	83,49
32	17,39	28798,91	80,99	13,58	28795,10	77,19
33	12,20	93,20	74,72	08,22	89,15	70,68
34	06,87	87,28	68,27	02,60	83,03	64,03
35	01,37 *	81,18	61,66	28796,84	76,71	57,15
36	28795,65 *	74,97	54,87	90,94	70,22	50,10
37	89,82	68,56	47,89	84,77	63,55	42,86
38	83,75	61,95	40,73	78,48	57,70	35,45
39	77,54	55,20	33,42	72,01	49,66	27,88
40	71,15	48,26	25,90	65,35	42,44	20,09
41	64,57	41,13	18,25	58,50	35,05	12,15
42	57,83	33,83	10,36	51,47	27,48	04,01
43	50,94	26,36	02,38	44,26	19,70	28695,72
44	43,82	18,72	28694,16	36,86	11,78	87,24
45	36,53	10,89	85,80	29,29	03,67	78,60
46	29,08	02,89	77,26	21,49	28695,29	69,73
47	21,45	28694,73	68,52	13,60	86,85	60,68
48		86,34	59,65		78,23	51,47
49					69,35	
50					60,30	
51					51,12	
52					41,72	

TABLEAU XII c

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (5,0) du sous-système $A\,^3\Pi_2 - X(1)$

* raies superposées.

J	R_{ff}	Q_{ef}	P_{ff}	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
2		28494,13				
3		93,66				
4		92,92 *			28492,93 *	
5		92,13			92,03	
6		91,17 *			90,97	
7		89,93 *			89,93 *	
8		88,56			88,35 *	
9	28492,72	86,97		28492,37	86,72	28481,61
10	91,60	85,40 *	28479,87	91,17 *	84,97	79,30 *
11	90,31	83,49 *	77,29	89,82	83,03	76,79
12	88,84	81,49	74,68	88,26 *	80,91	74,11
13	87,21	79,30 *	71,92	86,54	78,61	71,27
14	85,40 *	76,93	69,00	84,65	76,16	68,21
15	83,41 *	74,39	65,90	82,57	73,51	65,02 *
16	81,29	71,69	62,58 *	80,32	70,69	61,62 *
17	79,00	68,83	59,19 *	77,87	67,69	58,10 *
18	76,54	65,79	55,63 *	75,27	64,52	54,35
19	73,88	62,59 *	51,84	72,48	61,17	50,45
20	71,07	59,20 *	47,92	69,52	57,66	46,35
21	68,08	55,63 *	43,79 *	66,38	53,96	42,11
22	64,92 *	51,94	39,50 *	63,05	50,08	37,68
23	61,62 *	48,06 *	35,06	59,57	46,03	33,03
24	58,09 *	43,98	30,45	55,92	41,82	28,24
25	54,45	39,77	25,66	52,06	37,41	23,29
26	50,60	35,38	20,70	48,06 *	32,81	18,14
27	46,60	30,81	15,59	43,87 *	28,07	12,83
28	42,43	26,07	10,28	39,50 *	23,13	07,30 *
29	38,09	21,17	04,82	34,93	18,03	01,65 *
30	33,58	16,11	28399,16	30,22	12,73	28395,82 *
31	28,89	10,85	93,37	25,31	07,30 *	89,81 *
32	24,02	05,44	87,40	20,23	01,65 *	83,65 *
33	18,99	28399,85	81,24	14,97	28395,82 *	77,28 *
34	13,81	94,09	74,93	09,55	89,81 *	70,66
35	08,43	88,17	68,43	03,92	83,65 *	63,93
36	02,90	82,07	61.78	28398,14	77,28 *	57,02
37	28397,17	75,78	54,93	92,18	70,76	49,94
38	91,27	69,33	47,93	86,02	64,07	42,67
39	85,24	62,73	40,76	79,68	57,18	35,23
40	78,98		33,43	73,17	50,26	
41	72,58			66,50	42,88	
42	66,00			59,62	35,48	
43	59,25			52,59		
44	52,33					
45	45,24 *					
46	37,97 *					

TABLEAU XII d

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (4,0) du sous-système $A\,^3\Pi_2 - X(1)$

* raies superposées.

J	R_{ff}	Q_{ef}	P_{ff}	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
5		28094,24 *			28094,24 *	
6		93,59 *			93,59 *	
7		92,84			92,72	
8		91,85	28088,46		91,71	28088,81
7		90,68	86,70		90,48	86,89
8	28094,50 *	89,38	84,82	28094,24 *	89,11	84,82 *
9	93,59 *	87,88	82,76	93,25	87,58 *	82,56
10	92,50	86,24	80,54	92,08	85,84	80,19
11	91,27	84,42	78,16	90,77 *	83,95	77,70
12	89,86	82,44 *	75,60	89,27	81,86	75,01
13	88,31	80,32	72,89 *	87,58 *	79,63	72,23
14	86,54	77,97	70,04 *	85,75	77,22	69,25
15	84,62	75,51 *	66,99 *	83,74	74,64	66,03
16	82,56	72,89 *	63,74 *	81,54	71,89	62,74
17	80,32 *	70,04 *	60,38	79,21	68,96	59,27
18	77,97	66,99 *	56,85	76,67	65,84	55,57
19	75,35	63,92	53,14	73,97	62,56	51,72 *
20	72,61	60,64	49,28 *	71,08	59,11	47,75 *
21	69,71	57,18	45,25	67,95	55,51	43,59 *
22	66,66	53,57	41,05	64,74	51,72 *	39,19 *
23	63,39	49,76	36,71	61,37	47,75 *	34,67
24	60,00 *	45,80	32,14	57,82	43,59 *	29,96
25	56,44	41,68 *	27,47	54,08	39,30	25,09
26	52,72	37,36	22.60	50,15	34,81	20,05
27	48,81	32,91	17,57	46,07	30,17	14,82
28	44,75	28,27	12,38	41,81	25,33	09,44
29	40,50	23,50	07,02	37,36 *	20,33	03,84
30	36,12	18,52	01,49 *	32,75	15,17	27998,14
31	31,54	13,40	27995,81	27,98	09,83	92,20 *
32	26,83	08,12	89,96	23,02	04,31	86,06
33	21,95	02,65	83,91	17,91	27998,64	79,91
34	16,87	27997,03	77,71	12,61	92,75	73,49
35	11,64	91,24	71,39	07,14	86,72	66,87
36	06,24 *	85,27	64,89	01,49 *	80,53	60,11
37	00,66	79,15	58,19	27995,66	74,15	53,19
38	27994,94	72,86	51,32	89,67	67,58	46,14
39	88,98 *	66,39	44,27	83,50	60,86	
40	82,95 *	59,75		77,16 *	53,95	
41	76,73	52,96		70,64	46,88	
42	70,32	45,99		63,94		
43	63,74			57;08		
44	56,99			50,04 *		
45	50,04 *			42,83 *		
46	42,94 *					

TABLEAU XII e

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (3,0) du sous-système $A\,^3\Pi_2$-X(1)

* raies superposées.

J	R_{ff}	Q_{ef}	P_{ff}	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
6					27412,03	
7					10,87	
8					09,41	
9		27408,27			08,01	27403,00
10		06,77			06,27	00,44
11		04,97	27398,66 *		04,50 *	27398,27
12		03,00	96,15		02,46 *	95,73
13		00,95	93,53		00,21 *	92,85 *
14		27398,66 *	90,74	27406,43	27397,90	89,93 *
15		96,34 *	87,79	04,50 *	95,42	86,88 *
16	27403,40	93,77 *	84,65	02,46 *	92,85 *	83,69 *
17	01,25	91,02 *	81,33	00,21 *	89,93 *	80,40 *
18	27398,96	88,17 *	77,82	27397,73	86,88 *	76,66
19	96,34 *	85,04 *	74,22	95,10	83,70 *	72,85
20	93,77 *	81,82 *	70,49	92,32	80,41 *	69,05
21	91,02 *	78,53	66,57	89,28	76,85	64,87
22	88,17 *	75,03	62,48	86,27	73,17	60,68
23	85,04 *	71,29	58,26	83,00	69,40	56,26
24	81,82 *	67,47	53,81	79,58	65,28	51,59
25	78,20	63,58	49,32	75,94	61,17	46,95
26	74,68	59,33	44,55	72,11	56,88	42,02
27	70,93	55,00	39,65	68,19	52,29	36,99
28	66,95	50,54	34,68	64,02	47,62	31,76
29	62,90	45,90 *	29,47	59,69	42,77	26,31
30	58,66	41,00 *	23,97	55,32	37,77	20,74
31	54,26	36,12	18,47	50,78	32,58	14,97
32	49,69	30,96	12,74	45,90 *	27,10	09,05
33	44,95	25,68	06,96	41,00 *	21,70	02,91
34	40,11	20,23	00,93	35,92	16,03	27296,78
35	35,03	14,60	27294,71	30,61	10,19	90,35
36	29,82	08,81	88,45	25,18	04,15	83,75
37	24,44	02,91	81,90	19,47	27297,98	76,95
38	18,87	27296,78	75,24	13,75	91,62	
39	13,17	90,56	68,43	07,73	85,05	
40	07,31	84,09	61,46	01,62	78,37	
41	01,29	77,49	54,36	27295,27	71,55	

TABLEAU XII f

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (3,1) du sous-système $A\,^3\Pi_2 - X(1)$

* raies superposées.

J	R_{ff}	Q_{ef}	P_{ff}	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
7		27008,24				
8		07,03			27006,77	
9		05,61			05,27	27000,11 *
10	27010,63	04,04			03,67	26997,95 *
11	09,32	02,30			01,85	95,49 *
12	07,95	00,39	26993,63		26999,86	93,01 *
13	06,44	26998,37	90,97		97,75	90,38 *
14	04,83	96,24	88,19		95,49 *	87,48 *
15	03,11	93,87	85,26		93,01 *	84,42 *
16	01,15	91,39	82,23	27000,11 *	90,38 *	81,26 *
17	26999,03	88,74	79,00	26997,95 *	87,64	77,91 *
18	96,83	85,94	75,59	95,49 *	84,70	74,41 *
19	94,40	82,96	72,07	93,01 *	81,61	70,76 *
20	91,86	79,82	68,40	90,38 *	78,33	66,88 *
21	89,13	76,48	64,57	87,48 *	74,92	62,87 *
22	86,27	73,15	60,52	84,42 *	71,31	58,75 *
23	83,25	69,55 *	56,38	81,26 *	67,55	54,37 *
24	80,07	65,80 *	52,06	77,91 *	63,63	49,88 *
25	76,74	61,85 *	47,59	74,41 *	59,54	45,21 *
26	73,31	57,78 *	42,96	70,76 *	55,29	40,41 *
27	69,55 *	53,63	38,14	66,88 *	50,90	35,43 *
28	65,80 *	49,21	33,19	62,87 *	46,30	30,30 *
29	61,85 *	44,71	28,09	58,57 *	41,60	24,97 *
30	57,78 *	39,98	22,85	54,37 *	36,67	19,58 *
31	53,42	35,13	17,46	49,88 *	31,60	13,84 *
32		30,15	11,84	45,21 *	26,38	
33		24,97 *	06,10	40,41 *	20,97	
34		19,58 *	00,20	35,43 *	15,43	
35		14,13		30,30 *	09,72	
36				24,97 *	03,86	
37				19,58 *	26897,78	
38				13,84 *	91,59	
39					85,19	

TABLEAU XII g

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (2,1) du sous-système $A^3\Pi_2 - X(1)$

* raies superposées .

J	R_{ee}	Q_{fe}
1		29836,37
2		36,21
3		35,73
4		34,97
5		34,13
6		32,85
7	29835,35	31,63
8	34,64	30,14
9	33,74	28,49
10	32,53	26,62
11	31,09 *	24,52
12	29,24	22,30
13	27,41	19,90
14	25,47	17,33
15	23,20	14,48 *
16	20,74	11,59
17	18,00	08,36
18	15,20	04,98
19	12,19	01,43
20	09,00	29797,75
21	05,70	93,84
22	01,98	89,70
23	29798,30	85,43 *
24	94,35	80,95 *
25	90,23	76,26
26	85,91	71,43
27	81,41 *	
28	76,66 *	
29	71,74 *	

TABLEAU XV a

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (11,1) du sous-système $A\,^3\Pi_1 - X(0^+)$

* raies superposées .

J	R_{ee}	Q_{fe}
5		29462,94 *
6		61,87
7		60,59
8		59,16
9	29462,94 *	57,49 *
10	61,63	55,69
11	60,20	53,72
12	58,56	51,52
13	56,75	49,16 *
14	54,77	46,61
15	52,57	43,88
16	50,26 *	41,00
17	47,68	37,89
18	44,93 *	34,64
19	41,97	31,20 *
20	38,85 *	27,57
21	35,62 *	23,74
22	32,17 *	19,71 *
23	28,52	15,53
24	24,67	11,19
25	20,69	06,63
26	16,47	01,90
27	12,12	29396,97
28	07,55	91,83 *
29	02,77 *	86,58
30	29397,86	81,09 *
31	92,71	75,43 *
32	87,45	69,58
33	81,91 *	63,56
34	76,30 *	57,34
35	70,60 *	50,98
36	64,75	44,37
37	58,84 *	37,64
38	52,77 *	30,69
39		23,49 *
40		16,20
41		08,77

TABLEAU XV b

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (10,1) du sous-système $A\,^3\Pi_1 - X(0^+)$

* raies superposées.

J	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
3			29766,44 *
4			65,35 *
5		29766,70	63,92 *
6		65.68	62,27 *
7		64,26	60,46 *
8		62,85	58,44 *
9	29766,44 *	61,16	56,28 *
10	65,35 *	59,43	53,92 *
11	63,92 *	57,47	51,33 *
12	62,27 *	55,26	48,59 *
13	60,46 *	52,86	45,67 *
14	58,44 *	50,33	42,54 *
15	56,28 *	47,60	39,33 *
16	53,92 *	44,69	35,88 *
17	51,33 *	41,60	32,16 *
18	48,59 *	38,31	28,34 *
19	45,67 *	34,85	24,36 *
20	42,54 *	31,16	20,24 *
21	39,33 *	27,31	15,87 *
22	35,88 *	23,31	11,28 *
23	32,16 *	19,21	06,51 *
24	28,34 *	14,82	01,61 *
25	24,36 *	10,22	29696,50 *
26	20,24 *	05,42	91,21 *
27	15,87 *	00,54	85,86 *
28	11,28 *	29695,38	80,21 *
29	06,51 *	90,04	74,27 *
30	01,61 *	84,56	68,21 *
31	29696,50 *	78,92	61,98 *
32	91,21 *	73,13	
33	85,86 *	67,07	
34	80,21 *	60,91	
35	74,27 *		
36	68,21 *		
37	61,98 *		

TABLEAU XV c

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (9,0) du sous-système $A\ ^3\Pi_1 - X(0^+)$

* raies superposées.

J	Q_{fe}
9	29081,95 *
10	80,29
11	78,36
12	76,22
13	73,91
14	71,42
15	68,75
16	65,92
17	62,91
18	59,75
19	56,36 *
20	52,81
21	49,10
22	45,18
23	41,10
24	36,84
25	32,41
26	27,80 *
27	22,98
28	18,02

TABLEAU XV d

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (9,1) du sous-système $A\,^3\Pi_1 - X\,(0^+)$

* raies superposées .

J	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ec}
1		29389,12	
2		88,77	
3		88,24	
4		87,49	
5		86,63	
6		85,57	
7		84,30	
8		82,89	
9		81,31	29376,30
10		79,49	74,05
11	29384,14	77,55	71,53
12	82,53	75,43	68,82
13	80,79	73,09	65,99
14	78,86	70,60	62,92
15	76,74	67,95	59,72
16	74,45	65,09	56,33
17	71,92	62,07	52,77
18	69,32	58,84	48,99
19	66,48	55,50	45,07
20	63,45	51,93	41,00
21	60,27	48,19	36,70
22	56,91	44,30	32,22
23	53,35	40,17	27,61
24	49,60	35,88	22,75
25	45,71	31,49	17,79
26	41,60	26,80	12,56
27	37,37	21,97	07,23
28	32,90	16,97	01,69
29	28,28	11,79	29295,96
30	23,49	06,45	90,07
31	18,48	00,88	84,00
32	13,31	29295,18	
33	07,98	89,26	
34	02,40	83,17	
35	29296,68		
36	90,81		
37	84,73		

TABLEAU XV e

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (8,0) du sous-système $A\,^3\Pi_1 - X\,(0^+)$

J	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
1		29004,95	
2		04,60 *	
3		04,09	
4		03,37	
5		02,50	
6		01,46	
7		00,26	28996,28
8		28998,79	94,46 *
9		97,27	92,31
10		95,56	90,01
11		93,64	87,55
12		91,55	84,89
13	28997,04 *	89,29	82,12
14	95,16	86,87	79,13
15	93,14 *	84,26	75,98
16	90,88	81,47 *	72,64
17	88,49	78,54	69,11 *
18	85,91	75,37	65,45
19	83,16	72,09	61,63 *
20	80,24	68,60	57,57
21	77,14	64,95 *	53,32 *
22	73,87	61,14	48,98
23	70,42	57,14 *	44,42
24	66,77	52,96	39,71
25	63,00	48,60	34,83
26	59,00	44,06	29,76
27	54,87	39,36	24,49
28	50,52	34,49	19,08
29	46,02 *	29,42	13,48
30	41,35	24,20	07,70
31	36,47	18,78	01,79 *
32	31,45	13,20	95,63
33	26,24	07,43	
34	20,79 *	01,49 *	
35	15,28	28895,39	
36	09,54		
37	03,61		
38	28897,52		

TABLEAU XV f

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (7,0) du sous-système $A\ ^3\Pi_1 - X\ (0^+)$

* raies superposées .

J	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
4	28618,01		
5	17,65 *		
6	17,25	28613,32 *	
7	16,62	12,20 *	
8	15,81	10,80 *	
9	14,82	09,28 *	
10	13,72	07,60 *	
11	12,43	05,73	28599,68 *
12	10,90 *	03,70 *	97,01
13	09,28 *	01,47	94,23
14	07,48 *	28599,12	91,33
15	05,48	96,58	88,21
16	03,34	93,87 *	84,94 *
17	01,01	90,98 *	81,52 *
18	28598,50	87,91	77,89
19	95,86	84,68	74,11
20	93,00	81,29	70,12 *
21	90,01 *	77,73	65,99 *
22	86,79	73,97	61,72 *
23	83,47	70,12 *	57,30
24	79,95	65,99 *	52,69 *
25	76,21	61,72 *	47,83
26	72,36	57,31	42,86
27	68,30	52,69	37,74
28	64,11	47,93	32,43
29	59,74	42,99	26,91
30	55,15	37,88	21,26
31	50,44 *	32,59 *	15,42 *
32	45,52 *	27,13 *	09,39 *
33	40,46	21,50	03,21
34	35,19	15,68 *	28496,87
35	29,77	09,71	
36	24,18	03,57	
37	18,41	28497,24 *	
38	12,43		
39	06,32		
40	00,03		

TABLEAU XV g

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (6,0) du sous-système $A\ ^3\Pi_1 - X\ (0^+)$

* raies superposées .

J	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
6		28221,30	
7		20,14	
8		18,73 *	
9		17,33 *	
10		15,65 *	
11	28220,62	13,88	28207,20 *
12	19,06	11,84	04,71 *
13	17,30 *	09,71 *	02,45 *
14	15,65 *	07,31 *	28199,49
15	13,88 *	04,82 *	96,41 *
16	11,72 *	02,20	93,14
17	09,46	28199,38	89,84 *
18	07,06	96,41	86,30 *
19	04,47	93,24	82,60
20	01,71	89,93 *	78,71
21	28198,80	86,43 *	74,68
22	95,69 *	82,79	70,47
23	92,46 *	78,96	66,09
24	89,03	74,99	61,55
25	85,43	70,82	56,83
26	81,66 *	66,49	51,95
27	77,71	62,01	46,91
28	73,64	57,35	41,69
29	69,36	52,52	36,32
30	64,92	47,53	30,78
31	60,32	42,37	25,06
32	55,56 *	37,04	19,16 *
33	50,61	31,54	13,13
34	45,48	25,88	06,92
35	40,21	20,04	00,53
36	34,75	14,04	
37	29,13	07,86	
38	23,34 *	01,51	
39	17,38	28095,01	
40	11,26		
41	04,95		
42	28098,50		

TABLEAU XV h

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (5,0) du sous-système $A\,^3\Pi_1 - X(0^+)$

* raies superposées .

J	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
3		27828,93 *	
4		28,22 *	
5		27,30 *	
6	27829,48	26,25 *	
7	28,93 *	25,06 *	
8	28,22 *	23,66 *	27819,81
9	27,30 *	22,14 *	17,60
10	26,25 *	20,43 *	15,20
11	25,06 *	18,56 *	12,66
12	23,66 *	16,54 *	10,01
13	22,14 *	14,33 *	07,17
14	20,34 *	11,98 *	04,15 *
15	18,56 *	09,51	01,11 *
16	16,54 *	06,91	27797,90
17	14,33 *	04,15 *	94,58
18	11,98 *	01,23 *	91,08
19	09,41	27798,15 *	87,45
20	06,79	94,90	83,67
21	03,98	91,54	79,58
22	00,98 *	87,93	75,54
23	27797,76	84,21	71,26
24	94,44	80,30	66,79
25	90,96	76,26	62,19
26	87,15	72,03	57,36
27	83,26	67,64	52,46
28	79,52	63,10	47,35
29	75,34	58,40	42,06
30	71,03	53,51	36,64
31	66,54	48,48	31,07
32	61,91	43,28	25,31
33	57,04	37,91	19,37
34		32,38	13,31
35		26,67	07,11
36		20,81	

TABLEAU XV i

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (4,0) du sous-système $A\ ^3\Pi_1 - X\ (0^+)$

* raies superposées .

J	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
1		27149,32	
2		49,00	
3		48,52	
4		47,91	
5		47,11 *	
6		46,14	
7		45,03	
8		43,77	
9		41,36 *	
10		40,79	
11		39,06	
12		37,16	
13		35,07	
14	27141,27	32,86	
15	39,58	30,48	
16	37,65	28,02	27119,14
17	35,58 *	25,38 *	15,77
18	33,27	22,55 *	12,43
19	30,90	19,56 *	08,86
20	28,31 *	16,42 *	05,13
21	25,55	13.11 *	01,29
22	22,55 *	09,54 *	27097,30 *
23	19,56 *	06,04	93,10
24	16,42 *	02,26	88,80
25	13,11 *	27098,33	84,28
26	09,54 *	94,28	79,67
27	05,77	90,09	74,88
28	01,96	85,61	69,92
29	27097,81 *	81,03	64,74
30		76,44 *	
31		71,87 *	
32		67,17	
33		55,79	

TABLEAU XV j

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (4,1) du sous-système $A\,^3\Pi_1 - X\,(0^+)$

* raies superposées .

J	R_{ee}	Q_{fe}	P_{ee}
3		26749,12	
4		48,50	
5		47,74	
6		46,80 *	
7		45,76	
8		44,59	26739,95 *
9		43,15	38,11 *
10		41,62	35,93
11	26746,80 *	39,95 *	33,73
12	45,53	38,11 *	31,30
13	44,10	36,14	28,76
14	42,57	34,00	26,02
15	40,79	31,72	23,15
16	38,91	29,11	20,21
17	36,88	26,64	17,00
18	34,70	23,90	13,70
19	32,41	21,00	10,17
20	29,88	17,92	06,66
21	27,23	14,71	02,78
22	24,40	11,33	26698,86
23	21,52	07,84	94,89
24	18,33	04,13	90,48
25	15,00	00,30	86,12
26	11,65	26696,32	81,56
27	08,10	92,16	76,88
28	04,35	87,81	72,01
29	00,30	83,39	66,98
30		78,81	
31		74,00	
32		69,12	
33		64,02	
34		58,72	
35		53,25 *	
36		47,60	
37		41,82	

TABLEAU XV k

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (3,1) du sous-système $A\ ^3\Pi_1 - X\ (0^+)$

* raies superposées.

J	R_{ff}	Q_{fe}	P_{ff}
6		29008,33	
7		06,88	
8		05,30	
9		03,56	
10	29007,89	01,16	
11	06,45	28999,41	
12	04,67 *	97,04 *	
13	02,80	94,46 *	
14	00,65	91,75	28984,89
15	28998,40	88,77	81,47 *
16	95,88	85,63	77,91
17	93,14 *	82,27	74,13
18	90,32	78,72	70,16
19	87,26	74,96	65,87
20	83,99	71,04	61,63 *
21	80,62	66,88	57,14 *
22	76,91	62,56	52,45
23	73,03	58,00	47,52
24	69,11 *	53,32 *	42,43
25	64,95 *	48,36	37,15
26	60,47	43,25	31,67
27	55,88	37,98	25,97
28	51,08	32,39	20,12
29	46,02 *	26,67	14,09
30	40,93	20,79 *	07,84
31	35,59	14,65	01,49 *
32	30,08	08,32	
33		01,79 *	

TABLEAU XVIII a

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (9,0) du sous-système $A\,^3\Pi_{0^-} - X\,(1)$

* raies superposées .

J	R_{ff}	Q_{fe}	P_{ff}
1		28630,30 *	
2		29,93 *	
3		29,37	
4		28,59	
5		27,63 *	
6		26,49 *	28626,49 *
7		25,15	24,31 *
8		23,59	21,83 *
9		21,83 *	19,11
10		19,91 *	16,27 *
11		17,77 *	13,33 *
12		15,46	10,27 *
13		12,95	07,05
14		10,27 *	03,70 *
15	28617,05 *	07,36 *	00,19
16	14,65 *	04,26	28596,58 *
17	12,03 *	01,01	92,81
18	09,28 *	28597,53	88,88
19	06,22	93,87	84,80
20	03,06	90,01 *	80,55
21	28599,68	85,94	76,09 *
22	96,17	81,68	71,49
23	92,42	77,27	66,65
24	88,50	72,63	61,60 *
25	84,37	67,79	56,46
26	80,11	62,76	51,08
27	75,65	57,56	45,52 *
28	70,98	52,16	39,78
29	66,07 *	46,54	33,82
30	61,03	40,75	27,71
31	55,86	34,78	21,38
32	50,44 *	28,60	14,87
33		22,22	08,19
34			01,31

TABLEAU XVIII b

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (8,0) du sous-système $A\,^3\Pi_{0^-} - X\,(1)$

* raies superposées.

J	R_{ff}	Q_{fe}	P_{ff}
2			28242,83
3	28245,64	28243,45 *	41,78 *
4	45,49	42,65	40,56 *
5	45,12	41,68 *	39,04
6	44,57 *	40,56 *	37,40
7	43,86 *	39,22 *	35,59
8	42,96	37,71 *	33,58
9	41,89 *	36,04	31,39
10	40,50 *	34,15	29,01
11	39,21 *	32,07	26,47
12	37,62	29,80	23,76
13	35,75	27,35	20,84
14	33,76	24,69 *	17,75
15	31,59	21,88 *	14,48
16	29,24	18,84 *	11,00
17	26,69	15,65 *	07,31 *
18	23,98 *	12,24	03,48
19	21,09	08,65	28199,49
20	18,00	04,82 *	95,30
21	14,73	00,84	90,93
22	11,30	28196,69	86,43 *
23	07,61	92,33	81,66 *
24	03,79	87,80	76,74
25	28199,79	83,07	71,65
26	95,61 *	78,16	66,38
27	91,25	73,06	60,91
28	86,70	67,76	55,26
29	81,97	62,28	49,43
30	77,06	56,59	43,42
31	71,96	50,75	37,23
32	66,68	44,69	30,86
33	61,22	38,46	24,31
34	55,56 *	32,03	17,57
35	49,72 *	25,41	10,64
36	43,72	18,49 *	03,56
37	37,51	11,61	28096,26
38	31,13 *	04,42	
39	24,57	28097,06	
40	17,81		
41	10,87		
42	03,77		
43	28096,45		

TABLEAU XVIII c

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (7,0) du sous-système $A\,^3\Pi_{0^-} - X\,(1)$

* raies superposées

J	R_{ff}	Q_{fe}	P_{ff}
3			27851,97
4			50,73
5			49,30
6		27851,09 *	47,68
7	27854,19 *	49,71 *	45,32 *
8	53,36 *	48,11 *	43,89
9	52,32 *	46,40 *	41,74
10	51,08 *	44,56	39,38
11	49,71 *	42,56	36,89 *
12	48,11 *	40,32	34,19
13	46,40 *	37,90	31,33
14	44,44	35,31	28,29
15	42,35	32,53	25,06
16	40,05	29,58	21,65
17	37,59 *	26,46	18,09
18	34,95	23,09	14,33 *
19	32,13	19,58	10,40
20	29,12	15,88	06,27 *
21	25,92	11,98 *	02,01
22	22,58	07,92	27797,53
23	19,03	03,67 *	92,88
24	15,32 *	27799,23 *	88,06
25	11,44	94,58	83,05
26	07,35	89,78	77,88
27	03,10	84,78	72,53
28	27798,70	79,58 *	
29	94,05	74,24	
30	89,25		
31	84,38 *		
32	79,33		

TABLEAU XVIII d

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (6,0) du sous-système $A\,^3\Pi_{0^-} - X\,(1)$

* raies superposées .

J	R_{ff}	Q_{fe}	P_{ff}
7		27456,21	
8		54,77	27450,54
9	27459,09	53,17	48,41
10	57,93	51,38 *	46,14
11	56,60	49,37 *	43,66
12	55,05	47,19 *	40,99
13	53,29	44,82 *	38,18
14	51,38 *	42,26 *	35,21
15	49,37 *	39,51 *	32,03
16	47,19 *	36,61 *	28,66
17	44,82 *	33,58 *	25,15
18	42,26 *	30,28 *	21,51
19	39,51 *	26,83 *	17,65
20	36,61 *	23,27 *	13,63
21	33,58 *	19,45 *	09,41
22	30,28 *	15,49 *	04,97
23	26,83 *	11,30 *	00,44
24	23,27 *	06,94 *	27395,73
25	19,45 *	02,46 *	91,02
26	15,49 *	27397,73 *	85,71
27	11,30 *	92,85 *	80,41
28	06,94 *	87,79 *	75,03
29	02,46 *	82,52 *	69,40
30	27397,73 *	77,01	63,58
31	92,85 *	71,29	57,69
32	87,79 *	65,65	51,59
33	82,52 *	59,69	45,29
34		53,51	38,82
35		47,21	32,14
36		40,66	25,33
37		33,96	18,47
38		27,10	11,43
39		19,99	04,15
40		12,74	27296,78
41		05,30	
42		27297,68	
43		90,35	
44		81,90	
45		73,75	
46		65,41	
47		56,82	
48		48,17	

TABLEAU XVIII e

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (5,0) du sous-système A $^3\Pi_{0^-}$ - X (1)

* raies superposées.

J	R_{ff}	Q_{fe}	P_{ff}
3		27063,38 *	
4		62,70	
5		61,78	27059,04
6		60,73	57,42
7		59,45	55,75
8	27063,38 *	58,03	53,74
9	62,46	56,45	51,65
10	61,38	54,67	49,43
11	59,99	52,86	46,97
12	58,47	50,59	44,39
13	56,80	48,32	41,58
14	55,00	45,80	38,67
15	53,00	43,13	35,46
16	50,91	40,26	32,24
17	48,54	37,29	28,88
18	46,05	34,08	25,19
19	43,39	30,73	21,40
20	40,53	27,16	17,41
21	37,54	23,43	13,30
22	34,36	19,60	08,98
23	31,00	15,47	04,50
24	27,51	11,21	26999,86
25	23,81	06,77	95,03
26	19,91	02,15	90,04
27	15,90	26997,35	84,88
28	11,65	92,39	79,56
29	07,32	87,27	74,08
30	02,75	81,94	68,40
31	26997,95	76,48	62,57
32	93,17	70,76	56,55
33	88,05	64,91	50,37
34	82,81	58,89	44,06
35	77,40	52,68	37,52
36	71,80	46,30	30,82
37	66,06	39,71	23,85
38	60,13	32,98	16,92
39	54,06	26,06	09,72
40	47,78	18,97	02,34
41	41,34	11,70	26894,77
42	34,69	04,30	87,04
43	27,95	26896,61	79,12
44	20,97	88,79	71,11
45	13,84	80,81	62,93
46	06,52	72,62	54,57
47	26899,00	64,27	
48	91,35	55,80	
49	83,46		
50	75,48		
51	67,27		
52	58,97		
53	50,61		

TABLEAU XVIII f

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (4,0) du sous-système $A\,^3\Pi_0 - X\,(1)$

* raies superposées .

J	R_{ff}	Q_{fe}	P_{ff}
3			26381,99
4		26382,04	80,71
5		81,00	79,31
6		79,79	77,75
7		78,42	76,03
8		76,89	74,14
9		75,14	72,07
10		73,25	69,86
11	26380,50	71,20	67,39 *
12	79,08	68,96	65,01
13	77,53	66,51	62,28
14	75,78	63,98	59,40
15	73,86	61,22	56,38
16	71,82	58,29	53,15
17	69,56	55,20	49,85 *
18	67,18	51,94	46,29
19	64,58	48,52 *	42,55
20	61,75 *	44,89	38,65
21	58,96	41,07	34,71
22	55,90 *	37,13	30,42
23	52,65	33,00	26,17
24	49,24	28,68	21,65 *
25	45,70	24,29 *	16,88
26	41,91	19,56	12,08
27	38,05	14,74 *	07,06
28	33,97	09,76	01,86
29	29,74	04,59	26296,53
30	25,35	26299,26	91,04
31	20,76	93,80	85,32 *
32	15,96 *	88,09	79,39
33	11,17	82,24	73,45
34	05,97	76,23	67,34
35	00,88	70,05	60,99
36	26295,46	63,68	54,47
37	90,02	57,11	47,86
38		50,43	
39		43,51	

TABLEAU XVIII g

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (4,1) du sous-système $A\,^3\Pi_{0^-} - X\,(1)$

* raies superposées .

J	R_{ff}	Q_{fe}	P_{ff}
2			26662,09
3		26663,01	61,40 *
4	26665,22	64,30	60,12
5	64,94	61,40 *	58,72
6	64,53	60,42	57,13
7	63,96	59,19	55,44
8	63,20	57,81	53,52
9	62,30	56,25	51,46
10	61,19	54,52	49,22
11	59,92	52,60	46,84
12	58,48	50,53	44,30
13	56,84	48,27	41,55
14	55,13	45,83	38,70
15	53,25 *	43,22	35,57
16	51,12	40,41	32,34
17	48,85	37,49	28,98
18	46,42	34,39	25,43
19	43,85	31,09	21,69
20	41,07	27,62	17,78
21	38,16	23,99	13,75
22	35,07	20,16	09,53
23	31,76	16,17	05,11
24	28,37	12,01	00,58
25	24,77	07,66	26595,87
26	21,07	03,15	90,97
27	17,06	26598,47	85,89
28	12,96	93,60	80,64
29	08,72	88,58	75,15
30	04,33	83,37	69,50
31	26599,68	78,01	
32	94,94	72,48	
33	89,97	66,74	
34	84,81	60,83	
35		54,74	
36		48,51	
37		42,07	
38		35,46	
39		28,72	
40		21,78	
41		14,66	

TABLEAU XVIII h

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (3,0) du sous-système $A\ ^3\Pi_{0^-} - X\ (1)$

* raies superposées .

J	R_{ff}	Q_{fe}	P_{ff}
1			25983,56 *
2			82,66 *
3			81,62 *
4			80,41 *
5		25981,68 *	79,09 *
6		80,71	77,50 *
7		79,54	75,82 *
8	25983,56 *	78,20	73,99 *
9	82,66 *	76,71	72,00 *
10	81,62 *	74,99	69,78 *
11	80,41 *	73,13	67,33 *
12	79,09 *	71,16	64,98 *
13	77,50 *	68,93	62,30 *
14	75,82 *	66,61	59,45 *
15	73,99 *	64,08	56,42 *
16	72,00 *	61,39	53,30 *
17	69,78 *	58,51	49,98 *
18	67,33 *	55,45	46,56 *
19	64,98 *	52,28	42,94 *
20	62,30 *	48,93	39,14 *
21	59,45 *	45,38	35,16 *
22	56,42 *	41,68	31,07 *
23	53,30 *	37,81	26,79 *
24	49,98 *	33,79	22,35 *
25	46,56 *	29,56	17,75 *
26	42,94 *	25,19	12,97 *
27	39,14 *	20,64	08,13 *
28	35,16 *	15,92	03,02 *
29	31,07 *	11,05	25897,76 *
30	26,79 *	06,02	92,34 *
31	22,35 *	00,81	86,79 *
32	17,75 *	25895,39	81,08 *
33	12,97 *	89,88	75,12 *
34	08,13 *	84,16	69,09 *
35	03,02 *	78,27	62,83 *
36	25897,76 *	72,19	56,46 *
37	92,34 *	65,96	49,88 *
38	86,79 *	59,61	43,12 *
39	81,08 *	52,98	36,23 *
40	75,12 *	46,24	29,13 *
41	69,09 *	39,35	21,88 *
42	62,83 *	32,28	14,44 *
43	56,46 *	24,95	
44	49,88 *	17,60	
45	43,12 *		
46	36,23 *		
47	29,13 *		
48	21,88 *		
49	14,44 *		

TABLEAU XVIII i

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (3,1) du sous-système $A\,^3\Pi_{0^-} - X\,(1)$

* raies superposées.

J	R_{ff}	Q_{fe}	P_{ff}
8		25574,82	
9		73,24	25568,35
10		71,60	66,22
11		69,79	63,93
12		67,79	61,48
13		65,65	58,94
14	25572,67	63,36	56,11
15	70,91	60,90	53,17
16	68,96	58,24	50,11
17	66,80	55,49	46,80
18	64,57	52,52	43,43
19	62,17	49,35	39,83
20	59,57	46,07	36,14
21	56,81	42,62	32,32
22	53,96	38,97	28,28
23	50,88	35,21	24,05
24	47,68	31,23	19,68
25	44,33	27,15	15,21
26	40,77	22,85	10,53
27	37,08	18,41	05,66
28	33,26	13,80	00,75
29	29,29	09,03	25495,55
30	25,03	04,06	90,18
31	20,67	00,21	84,76
32	16,23	25493,72	79,16
33	11,53	88,28	73,36
34	06,80	82,64	67,39
35	01,80	76,82	61,28
36	25496,64	64,79	55,08
37		58,54	48,67
38		52,11	42,08
39		45,52	35,44
40		38,75	28,66
41		31,80	21,58
42		24,77	14,43
43		17,57	
44		10,12	
45		02,47	
46		25394,72	

TABLEAU XVIII j

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (2,1) du sous-système $A\,^3\Pi_{0^-} - X\,(1)$

J	R_{ee}	Q_{cf}	P_{ee}
10	27128,79 *		
11	27,42 *	27121,17 *	
12	25,94 *	19,14 *	27111,80 *
13	24,24	16,94 *	08,97 *
14	22,55 *	14,66	05,97 *
15	20,31 *	12,17 *	02,75
16	18,21 *	09,54 *	27099,44
17	15,77	06,71	95,93
18	13,11 *	03,73	92,23
19	10,55 *	00,59 *	88,43 *
20	07,84 *	27097,30 *	84,28 *
21	04,57 *	93,71 *	80,19
22	01,29 *	90,09 *	75,58 *
23	27097,81 *	86,33	71,28
24	94,28 *	82,33 *	66,47 *
25	90,52 *	78,18 *	
26	86,58 *	73,89 *	
27	82,48	69,38 *	
28	76,44 *	64,74 *	
29		59,99 *	
30		55,00 *	
31		49,82 *	
32		44,39 *	
33		38,99 *	
34		33,34	
35		28,87 *	

TABLEAU XXI a

uombres d'onde des raies de rotation de la bande (4,0) du sous-système $A\,^3\Pi_{0^+} - X\,(1)$

* raies superposées .

J	R_{ee}	Q_{cf}	P_{ee}
6		26719,29	
7		18,11 *	
8		16,83 *	
9		15,33 *	26709,48 *
10		13,70	07,33
11		11,93	05,08 *
12	26716,83 *	09,95	02,57
13	15,33 *	07,84 *	26699,78
14	13,40 *	05,66 *	96,78 *
15	11,33 *	03,15 *	93,72
16	09,22 *	00,52 *	90,40
17	06,96 *	26697,80 *	86,96
18	04,46	94,89 *	83,39 *
19	01,82	91,82	79,54
20	26699,00 *	88,57	75,57 *
21	96,06 *	85,15	71,38
22	92,90 *	81,56 *	67,13
23	89,62 *	77,86	62,80 *
24	86,12 *	74,00 *	58,06 *
25	82,45 *	69,94 *	53,25 *
26	78,61 *	65,71 *	48,62
27	74,62 *		43,22 *
28	70,54 *		37,91 *
29	66,32 *		32,34 *
30			26,86 *
31			21,22 *

TABLEAU XXI b

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (3,0) du sous-système $A\ ^3\Pi_{0+} - X\ (1)$

* raies superposées .

CHAPITRE V

SYSTEME $c'\,^1\Pi - X(\,^3\Sigma^-)$

Nous avons vu que LIU et JONES observent des transitions singulet-triplet entre les états c et d et l'état fondamental du monofluorure d'arsenic (6) . Dans l'hypothèse où un système analogue existerait pour l'état $c'\,^1\Pi$ il doit se trouver vers 3000 Å . Dans cette région nous observons malheureusement des bandes de monoxyde d'arsenic et une bande de OH à 3064 Å qui viennent obscurcir le spectre et qu'il est impossible d'éliminer dans un tube en verre.

Afin de pouvoir distinguer, parmi toutes ces bandes, celles provenant de AsO et celles provenant de AsF nous avons observé la variation de leur intensité lorsque l'on passait de la décharge type Schüler à une décharge haute fréquence véhiculée par l'oxygène, celle-ci devant favoriser un accroissement de l'intensité des bandes de AsO .

Nous observons que l'intensité de quelques bandes varie peu en fonction de la nature de la décharge alors que les bandes appartenant à AsO deviennent plus intenses avec l'introduction d'oxygène comme gaz vecteur. Nous attribuons les premières au monofluorure d'arsenic. Elles sont dégradées vers le rouge et comprises entre 2900 et 3100 Å . Elles ont été photographiées sur plaques KODAK 103 aO à l'aide du spectrographe « HILGER » Large et sur film KODAK Spectrum Analysis N° 1 à l'aide du spectrographe « REOSC » UVGR .

I - ANALYSE VIBRATIONNELLE

Les bandes appartenant à cette transition sont rangées dans le schéma de Deslandres du tableau XXVI construit à partir des nombres d'onde des têtes de bandes. Nous en déduisons les constantes vibrationnelles des états impliqués :

$$\omega'_e = 398{,}7 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega'_e x'_e = 1{,}4 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega''_e = 680 \text{ cm}^{-1} + 2\,\omega''_e x''_e$$

Elles correspondent à celles des états $c'\,^1\Pi$ ($\omega'_e = 399{,}72 \text{ cm}^{-1}$) et X(1) ($\Delta G_{1/2} = 679{,}8 \text{ cm}^{-1}$) de AsF et nous attribuons donc ces bandes à la transition $c'\,^1\Pi - X(1)$ de cette molécule. La comparaison avec les systèmes $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$ et $c'\,^1\Pi - b\,^1\Sigma^+$ permet de calculer la distance entre l'état X et les états $a\,^1\Delta$ et $b\,^1\Sigma^+$. Nous trouvons :

v' / v''	0	1	2		3		4		5
			3030,17		2994,72		2960,33		2926,97
0			32991,9	390,5	33382,4 *	387,8	33770,2	384,8	34155,0
					680,2		679,1		679,1
					3057,01		3021,08		2986,35
1					32702,2	388,9	33091,1	384,8	33475,9

TABLEAU XXVI

Schéma de Deslandres de la transition $c'\,^1\Pi - X\,(^3\Sigma^-)$

* bande ayant fait l'objet d'une analyse rotationnelle .

$$\Delta \nu_{X-a} = \nu_{3,0} \ (c'\ ^1\Pi - X\ ^3\Sigma^-) - \nu_{3,0} \ (c'\ ^1\Pi - a\ ^1\Delta) = 6919{,}33 \ cm^{-1}$$

et

$$\Delta \nu_{X-b} = \nu_{3,0} \ (c'\ ^1\Pi - X\ ^3\Sigma^-) - \nu_{3,0} \ (c'\ ^1\Pi - b\ ^1\Sigma^+) = 13515{,}70 \ cm^{-1}$$

Ces mêmes distances calculées à partir des valeurs de LIU et JONES sont

$$\Delta \nu_{X-a} = 6919{,}25 \ cm^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta \nu_{X-b} = 13515{,}78 \ cm^{-1} \ .$$

Ceci confirme que les bandes observées appartiennent bien à la transition $c'\ ^1\Pi - X(1)$.

II - ANALYSE ROTATIONNELLE

Le système déjà peu intense à faible dispersion, est très difficile à observer à haute résolution. Nous avons pu, cependant enregistrer la bande 3,0 en utilisant le spectrographe « REOSC» type UVGR qui est suffisamment lumineux. Toutefois le contraste entre les raies de rotation et le fond du film reste très faible et nous n'avons pu faire les mesures que sur l'enregistrement microdensitométrique (Figure 27) . Comme on peut le voir la bande comporte trois branches, l'une intense et les autres plus faibles. Les nombres d'onde de ces raies sont consignés dans le tableau XXVII (page 137) .

La structure d'une transition $^1\Pi - 1$ est analogue à celle d'un système $^1\Pi - ^1\Pi$ (Figure 28) : chaque bande doit comporter deux branches R et deux branches P intenses, les branches Q étant faibles. Ceci semble, à première vue, en contradiction avec nos observations; en réalité nous verrons ci-dessous que la branche intense résulte de la superposition des branches P et R non résolues à la dispersion de l'enregistrement (1 Å/mm).

Dans l'hypothèse d'une transition $c'\ ^1\Pi - X(1)$ nous devons trouver d'une part des différences secondes $\Delta_2 F'$ communes avec celles de la bande (3,0) du système $c'\ ^1\Pi - a\ ^1\Delta$, et d'autre part, des différences secondes $\Delta_2 F''$ égales à celles d'une bande (v', 0) du sous-système $A\ ^3\Pi_2 - X(1)$ que nous avons étudié dans le chapitre précédent. Nous obtenons la solution en combinant les deux branches les plus faibles, que nous appelons R_{ee} et P_{ee} (Tableau XXVIII) . Etant donné la moindre précision des mesures faites sur l'enregistrement microdensitométrique, nous considérons que l'accord est satisfaisant . La branche intense s'explique alors en admettant qu'elle est constituée par la superposition des branches R_{ff} et P_{ff} car nous retrouvons alors grossièrement les différences $\Delta_2 F'$ et $\Delta_2 F''$.

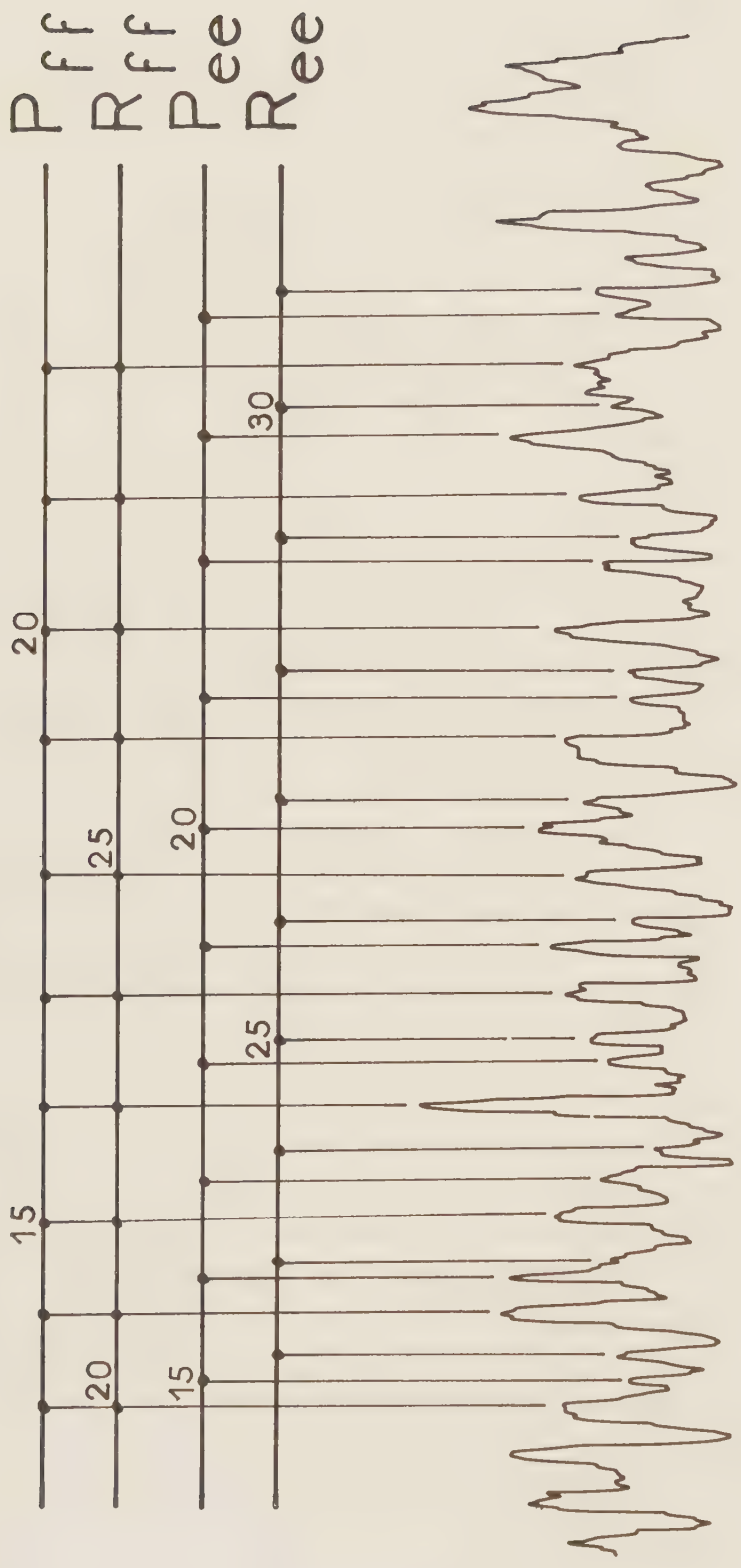


FIGURE 27

Enregistrement microdensitométrique partiel de la bande (3,0) de la transition c' $^1\Pi$ - X($^1\Sigma$) .

J	R_{ee}	P_{ee}	R_{ff}	P_{ff}
11				33362,90
12		33360,43		60,43
13		57,72		57,72
14		54,04		55,10
15		50,96		51,90
16		47,70		48,91
17	33364,28	44,47		45,76
18	61,76	40,66	33362,90	42,09
19	59,10	36,91	60,43	38,52
20	56,31	32,96	57,72	34,82
21	53,42	28,67	55,10	30,69
22	50,24	24,57	51,90	26,39
23	46,99	20,32	48,91	22,36
24	43,52	15,53	45,76	17,86
25	39,87	10,57	42,09	13,32
26	36,05	05,69	38,52	08,57
27	32,12	00,64	34,82	03,56
28	28,08	33295,33	30,69	33298,32
29	23,58	90,00	26,39	93,00
30	19,21	84,20	22,36	87,65
31	14,42	78,39	17,86	82,18
32	09,52	72,22	13,32	76,32
33	04,49	66,20	08,57	70,34
34	33299,12	59,99	03,56	64,30
35	93,91	53,43	33298,32	58,02
36	88,48		93,00	51,66
37	82,66		87,65	45,06
38	77,07		82,18	38,22

TABLEAU XXVII

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (3,0) du système $c' \, ^1\Pi - X(1)$

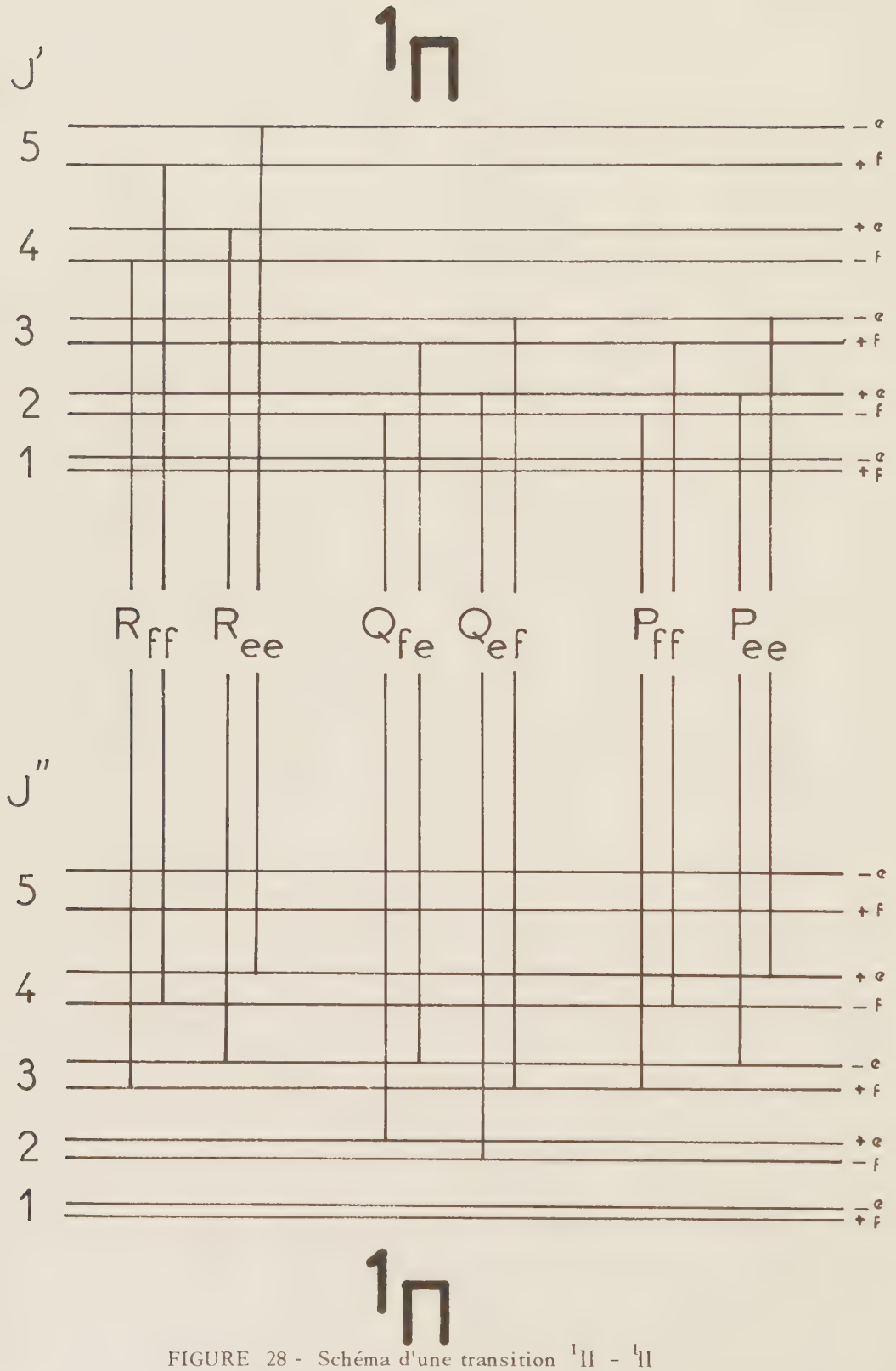


FIGURE 28 - Schéma d'une transition $^1\Pi - {}^1\Pi$

J	$\Delta_2 F'$		$\Delta_2 F''$	
	système $c'^1\Pi - X(1)$	système $c'^1\Pi - a^1\Delta$	système $c'^1\Pi - X(1)$	système $^3\Pi_2 - X(1)$
17	19,80	20,04		
18	21,11	21,21	27,36	27,42
19	22,18	22,37	28,79	29,01
20	23,33	23,53	30,43	30,32
21	24,75	24,66	31,74	31,83
22	25,68	25,80	33,11	33,34
23	26,67	26,93	34,71	34,82
24	27,99	28,05	36,47	36,30
25	29,30	29,20	37,83	37,73
26	30,36	30,33	39,23	39,22
27	31,48	31,46	40,71	40,71
28	32,73	32,62	42,12	42,23
29	33,59	33,73	43,86	43,66
30	35,01	34,88	45,19	45,13
31	36,03	36,01	46,99	46,70
32	37,30	37,14	48,22	48,14
33	38,29	38,27	49,53	49,54
34	39,13	39,41	51,06	51,05
35	40,48	40,52		

TABLEAU XXVIII

Comparaison des valeurs de $\Delta_2 F$ de la transition $c'^1\Pi - X(1)$ avec celles tirées des transitions précèdemment étudiées (en cm^{-1})

En outre, à partir des différences $\Delta\nu''_{ef}$ entre les niveaux e et f tirées de l'analyse du système $A^3\Pi - X^3\Sigma^-$ dans le chapitre précédent nous pouvons prévoir la position théorique de ces branches, puisque

$$R_{ff} \text{ ou } P_{ff} = R_{ee} \text{ ou } P_{ee} + \Delta\nu''_{ef} - \Delta\nu'_{ef}$$

Les raies ainsi calculées coïncident effectivement avec les raies larges observées.

L'analyse rotationnelle confirme donc les résultats de l'analyse vibrationnelle et le système étudié est bien $c'^1\Pi - X(1)$. L'autre sous-système n'est pas observé ; cependant à

33517 cm^{-1} , c'est à dire à environ 140 cm^{-1} de la bande (3,0), nous repérons une bande plus faible qui pourrait être la (3,0) du sous-système $c'\ ^1\Pi - X\ (0^+)$.

III - DISCUSSION

La transition $c'\ ^1\Pi - X\ (1)$ que nous venons d'étudier est en principe interdite par spin. Pour qu'elle existe il doit donc y avoir contamination de l'un ou deux états impliqués dans cette transition par des états électroniques voisins. L'état $c'\ ^1\Pi$ est contaminé essentiellement par le sous-état $A\ ^3\Pi_1$ de même configuration électronique, et comme ce dernier ne transite que vers le sous-état $X\ (0^+)$, nous devrions voir le système $c'\ ^1\Pi - X\ (0^+)$; or ce dernier, s'il existe, est beaucoup plus faible que celui que nous observons. L'explication réside sans doute dans le fait que l'état $X\ ^3\Sigma^-$ est lui-même contaminé par l'état $b\ ^1\Sigma^+$, de sorte que le moment de la transition s'écrit :

$$< {}^1\Pi_1 + \alpha'\ {}^3\Pi_1 \mid \mu \mid {}^3\Sigma^-_{0+} + \alpha''\ {}^1\Sigma^+_0 > = \alpha' < {}^3\Pi_1 \mid \mu \mid {}^3\Sigma^-_{0+} > + \alpha'' < {}^1\Pi_1 \mid \mu \mid {}^1\Sigma^+_0 > .$$

Si les deux termes de la somme sont de signe contraire et de valeur absolue voisine, l'intensité de la transition sera très faible.

L'état $c'\ ^1\Pi$ peut être aussi contaminé, plus faiblement par le sous-état $X\ (1)$ lui-même . Le moment de la transition s'écrit alors :

$$< {}^1\Pi_1 - \beta\ {}^3\Sigma^-_1 \mid \mu \mid {}^3\Sigma^-_1 + \beta\ {}^1\Pi_1 > = \beta\ [< {}^1\Pi_1 \mid \mu \mid {}^1\Pi_1 > - < {}^3\Sigma^-_1 \mid \mu \mid {}^3\Sigma^-_1 >]$$

Il peut être non négligeable pour les molécules ayant un moment dipolaire important, ce qui doit être le cas d' AsF , étant donné la grande différence d'électronégativité entre As et F (2,2 et 4,1) .

IV - CONCLUSION

Nous analysons un système de bandes situées entre 2900 et 3100 Å que nous attribuons à la transition $c'\ ^1\Pi - X\ (1)$ de AsF . Les mesures moins précises que dans le cas des systèmes précédents font qu'il existe un léger écart entre les valeurs des grandeurs tirées de ce système et celles auxquelles nous les comparons. La concordance est cependant suffisamment bonne pour que nous puissions déterminer la nature des états impliqués. Une interprétation est par ailleurs fournie pouvant rendre compte de la nature de cette transition interdite.

CHAPITRE VI

SYSTEMES SITUES DANS L'ULTRAVIOLET LOINTAIN

I - INTRODUCTION

Dans la région allant de 2070 à 2260 Å le spectre d'émission du monofluorure d'arsenic photographié dans une décharge type Schüler à l'aide d'un spectrographe « HILGER » Large, contient 33 bandes dégradées vers le violet et quelques raies atomiques caractéristiques de l'arsenic. Les bandes ont été attribuées par GUILLAUME à la transition $B\ ^3\Pi - X\ ^3\Sigma^-$ (3).

Récemment JONES et ses collaborateurs viennent d'étudier à grande résolution le spectre de AsF situé entre 1950 et 3000 Å. Se basant sur une analyse rotationnelle des bandes, ils classent un certain nombre d'entre elles en quatre systèmes singulet-singulet : c - a , d - a , c - b et d - b dont nous avons parlé dans les second et troisième chapitres. Les autres sont attribuées aux transitions $B\ ^3\Pi - X\ ^3\Sigma^-$, $c\ ^1\Pi - X\ ^3\Sigma^-$, $C\ ^3\Pi - X\ ^3\Sigma^-$ et $d\ ^1\Pi - X\ ^3\Sigma^-$.

Simultanément nous reprenons l'étude en absorption et en émission des spectres situés entre 2000 et 2300 Å .

II - SPECTRE D'EMISSION

Les classements vibrationnels proposés par LIU et JONES semblent être à priori les plus probables puisque l'un d'entre eux, celui du système $c\ ^1\Pi - X\ (0^+)$, est confirmé par l'analyse rotationnelle (6) .

Nous observons en émission toutes les bandes signalées par ces auteurs, sauf la (0,2) et la (1,2), et nous en découvrons huit autres qui viennent compléter ces systèmes (Tableau XXIX , Figure 29) .

Nous verrons par la suite que les bandes (0,0) et (1,0) sont également observées en absorption après photolyse par éclair du trifluorure d'arsenic. LIU et JONES photographient la plupart de leurs bandes en absorption par décharge éclair.

v / v"	0		1		2
0	48738 *	(808)	49546 *	(800)	50346 *
	(680)				(679)
1	48058 *				49667 *
	(673)				
2	47385 *	(805)	48190 *		
	(667)		(665)		
3	46718 *	(807)	47525		
	(665)		(660)		
4	46053	(812)	46865		
	(654)		(656)		
5	45394	(810)	46209		
			(650)		
6			45559		
			(646)		
7			44913		
			(641)		
8			44272		

TABLEAU XXIX

Schéma de Deslandres de la transition c $^1\Pi$ - X (0^+) de AsF
* bandes signalées par LIU et JONES (6)

Pour les systèmes B - X et C - X seule l'analyse vibrationnelle a été réalisée ; nous ajoutons également quelques bandes nouvelles à ces deux systèmes (Tableaux XXX et XXXI , Figure 29) .

Enfin le système d-X est constitué par une seule bande à 1972 Å que nous observons également .

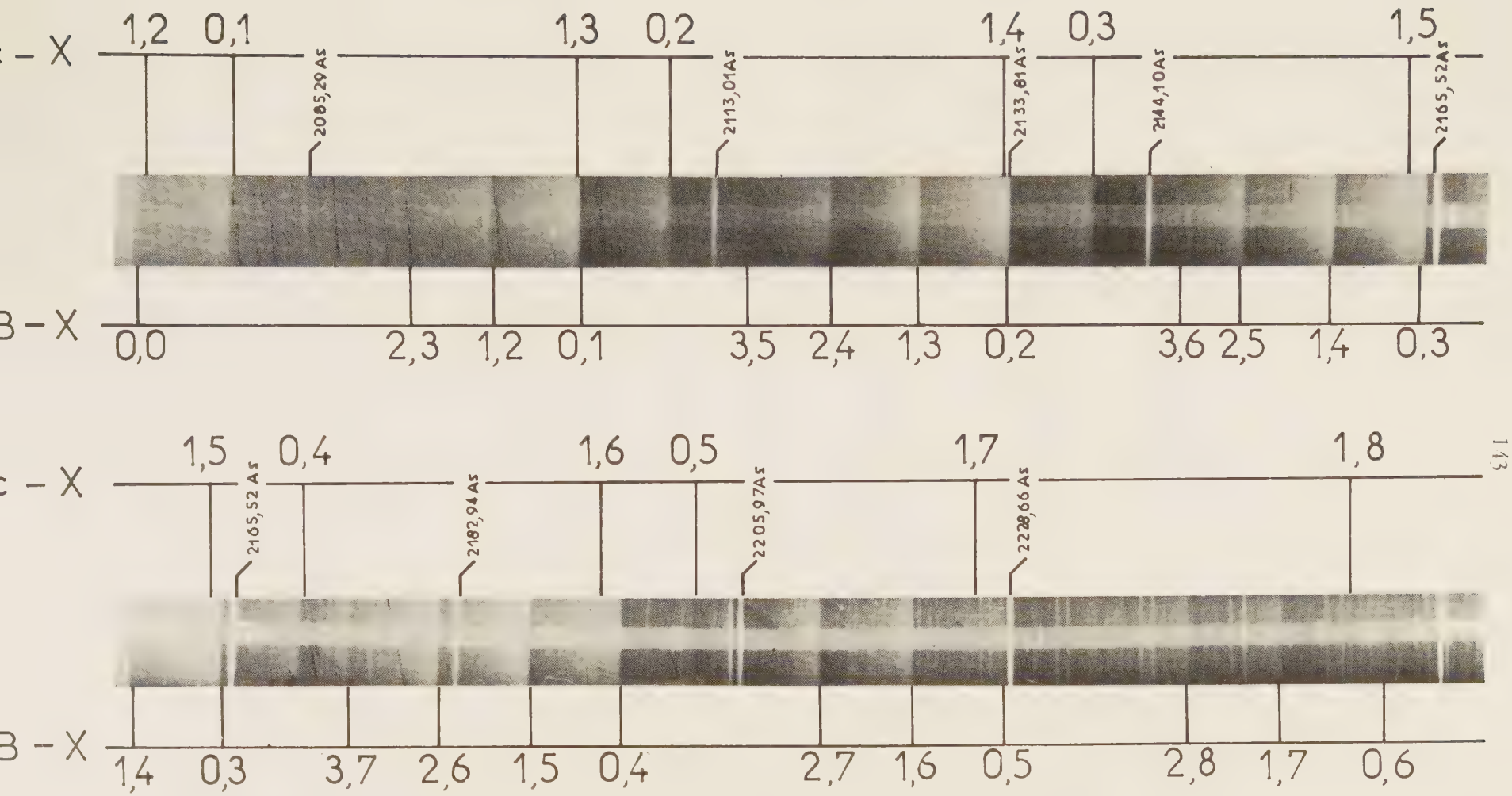


FIGURE 29 - Reproduction partielle du spectre électronique de AsF dans l'ultraviolet lointain .

v' / v"	0		1		2		3
0	48202 *	(808)	49010 *	(799)	49809 *		
	(679)				(679)		
1	47523 *				49130 *		
	(673)				(670)		
2	46850 *	(808)	47658 *	(802)	48460		
	(667)		(668)		(672)		
3	46183 *	(807)	46990 *	(798)	47788		
	(664)		(660)		(658)		
4	45519	(811)	46330 *	(800)	47130 *		
	(652)		(655)		(655)		
5	44867	(808)	45675 *	(800)	46475 *	(789)	47264
	(650)		(649)		(649)		(648)
6	44217	(809)	45026	(800)	45826 *	(790)	46616
			(644)		(643)		(640)
7			44382	(801)	45183	(793)	45976
					(636)		
8					44547		

TABLEAU XXX

Schéma de Deslandres du système B - X de AsF
* bandes signalées par LIU et JONES(6)

v' , v"	ν (cm^{-1})
0,0	49758 *
	(683)
0,1	49075 *
	(675)
0,2	48400
	(666)
0,3	47734

TABLEAU XXXI

Classification vibrationnelle des bandes du système C-X de AsF
* bandes signalées par LIU et JONES (6)

III - SPECTRE D'ABSORPTION

1) *Obtention et description du spectre*

Le spectre d'absorption du monofluorue d'arsenic est obtenu par photolyse-éclair du trifluorure. L'appareil utilisé est de conception classique. Nous utilisons le montage concentrique du tube photolytique et de la chambre réactionnelle ; celle-ci est en verre de silice transparent jusqu'à 1600 Å ce qui nous permet de disposer de photons dont l'énergie peut atteindre 7.7 eV ($\lambda = 1600$ Å) . Ceci est indispensable puisque le trifluorure d'arsenic n'absorbe la lumière qu'au dessous de 2050 Å .

Son spectre d'absorption que nous avons enregistré à l'aide d'un spectrographe à vide, présente deux continuums, l'un faible vers 1960 Å et l'autre beaucoup plus intense centré vers 1580 Å ; au dessous de 1400 Å l'absorption est continue.

La pression de AsF dans le tube est 0,35 Torr ; nous le diluons par 10 à 500 Torr d'hélium. Nous photolysons le mélange avec un éclair dissipant 1800 J . Nous enregistrons le spectre sur plaques ILFORD Q2 à l'aide des spectrographes « HILGER » Médium quartz et E 584 ayant des dispersions inverses de 4,5 et 7 Å/mm vers 2100 Å .Le spectre apparaît pour le plus court délai offert par l'appareil (1 μ s) et disparaît au bout de 1 ms . Il comporte :

- une progression intense de trois bandes situées à 47381, 48192 et 49010 cm^{-1} ,
- trois bandes faibles à 48735, 49546 et 49755 cm^{-1} ,
- une bande floue vers 46570 cm^{-1} .

Toutes les bandes faisant partie de ce spectre sont, comme pour les bandes d'émission, dégradées vers les courtes longueurs d'onde. Sur la figure 30 nous reproduisons l'enregistrement microdensitométrique du spectre d'absorption de AsF. Hormis la bande floue, toutes les autres semblent correspondre à des bandes d'émission.

2) *Analyse vibrationnelle*

Les bandes faibles observées s'interprètent immédiatement : ce sont les bandes (0,0) et (1,0) du système $c\,^1\Pi - X\,(0^+)$ d'une part, et (0,0) du système C - X d'autre part. Les absorptions se font à partir des niveaux $v'' = 0$ ce qui est normal .

Il est plus difficile d'interpréter les trois bandes les plus intenses. Comme nous l'avons déjà dit elles semblent correspondre à trois bandes d'émission qui seraient la (0,2) et (1,2) du système $c\,^1\Pi - X\,(0^+)$ ainsi que la (1,0) du système B-X . Dans cette hypothèse le niveau $v'' = 2$ de l'état fondamental serait beaucoup plus peuplé que le niveau $v'' = 0$ ce qui est

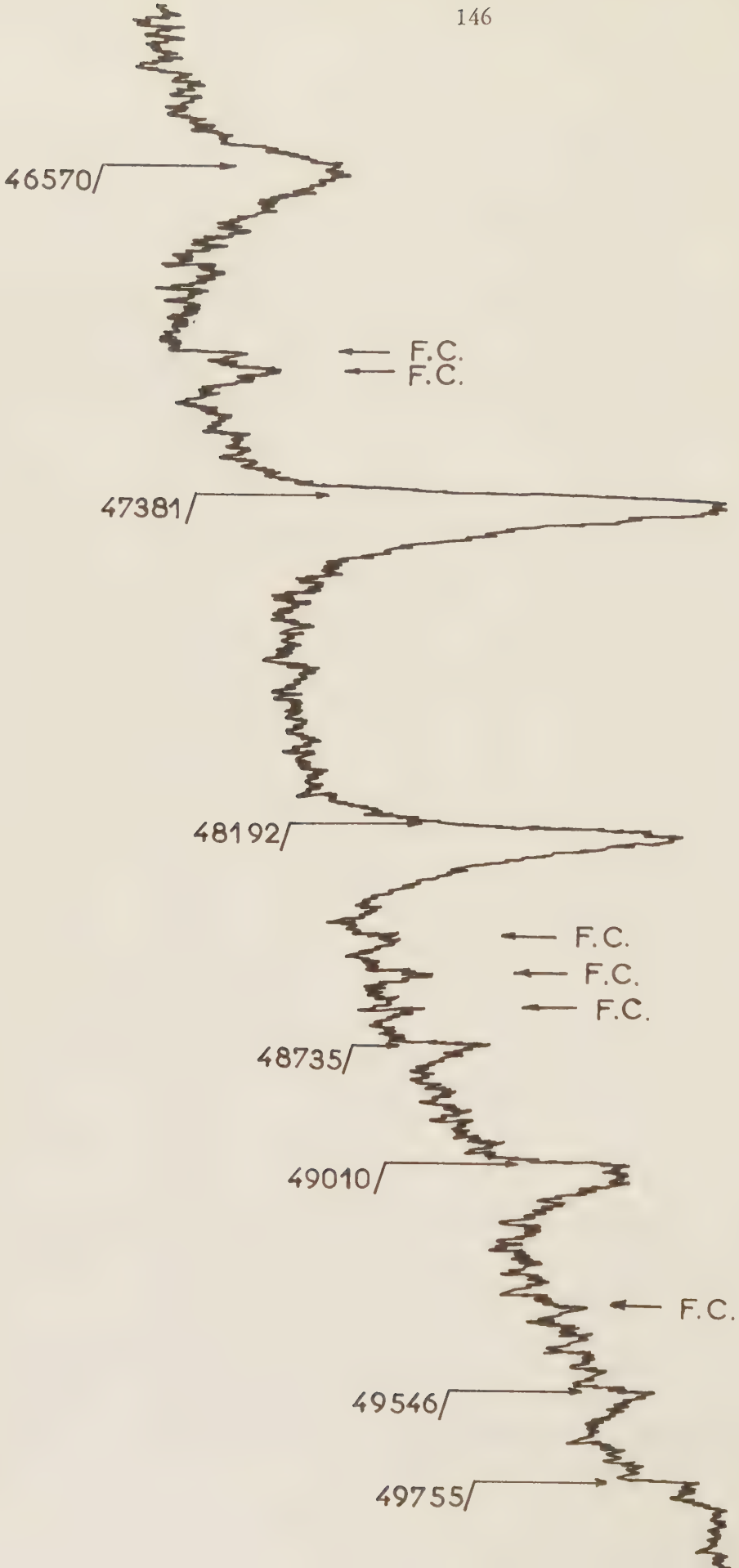


FIGURE 30

Enregistrement microdensitométrique du spectre d'absorption de A s F

anormal. Il ne semble donc pas y avoir de correspondance avec le spectre d'émission. Nous pouvons émettre deux hypothèses :

a - *ces bandes ne sont pas dues au radical* AsF

Comme nous l'avons vu au premier chapitre AsF_3 attaque SiO_2 et on peut s'attendre à enregistrer un spectre d'impuretés telles que SiF , SiO , AsO , SiF_2 . Nous vérifions que le spectre n'est pas dû à l'une de ces molécules. Si l'attaque du quartz se produisait nous observerions sans doute le spectre de SiF_2 comme nous l'avons enregistré lors de la photolyse de SbF_5 entre 2170 et 2280 Å . Aucune trace de ces bandes n'apparaît sur notre spectre, qui doit donc être attribué à une molécule provenant de la photolyse de AsF_3 : AsF_2 ou AsF .

b) *ce spectre appartient à* AsF

Il s'agit alors d'un système différent de ceux qui sont décrits par LIU et JONES. Cette hypothèse semble assez vraisemblable puisque nous trouvons pour la fréquence de l'état supérieur une valeur voisine de celle des états étudiés par JONES. La distribution d'intensité et la position des bandes correspondent à la progression $v'' = 0$, la bande la plus intense située à 47381 cm^{-1} étant la (0,0) ainsi qu'on peut le voir sur la figure 30 .

Cependant la bande floue à 46570 cm^{-1} n'est pas expliquée, et nous ne pourrons écarter définitivement la possibilité que le spectre soit dû à AsF_2 . Cette hypothèse est étayée par le fait que LIU et JONES ne l'observent pas par décharge-éclair. Nous pouvons supposer que AsF_2 apparaît dans la photolyse et non dans la décharge, ce procédé étant beaucoup plus énergétique que l'autre.

Seule l'analyse rotationnelle sur des spectres à haute résolution, que nous n'avons pas pu obtenir avec le matériel décrit précédemment, pourra confirmer l'une ou l'autre des hypothèses.

CONCLUSION

Seules les trois bandes les plus faibles du spectre d'absorption du monofluorure d'arsenic dans l'ultraviolet lointain sont en accord avec l'analyse de LIU et JONES. Les bandes les plus intenses n'ont pu être attribuées de façon définitive, faute d'une étude de structure fine.

IV - MONOHALOGENURES D'ANTIMOINE

Dans le but de faire une comparaison avec le spectre de AsF observé en absorption et, éventuellement d'apporter ainsi une réponse analogique, nous entreprenons une étude systématique des spectres d'absorption des monohalogénures d'antimoine dans la région de l'ultraviolet lointain.

Les spectres d'absorption des monochlorures du V^e groupe B, à l'exception de celui de BiCℓ, ont été photographiés après photolyse par éclair des trichlorures. Ils présentent tous le même aspect : un groupe de bandes diffuses, dégradées vers le violet apparaît aux environs de 2400 Å (33 - 36).

Pour les bromures et les iodures, les systèmes analogues ne semblent pas avoir été découverts. Seuls sont connus les radicaux NBr, SbBr, BiBr et BiI (37- 40) ; mais les transitions électroniques ne correspondent pas à celles des spectres diffus des monochlorures, sauf peut-être pour l'un des systèmes de BiBr trouvé en absorption (39).

1) *Monofluorure d'antimoine*

Nous n'avons pas pu observer le spectre de SbF, bien que SbF_5 absorbe la lumière au dessus de 1600 Å, sans doute parce que la petite quantité de produit utilisée attaque le quartz. Dans ces conditions seul le spectre de SiF_2 est photographié comme nous l'avons déjà signalé.

2) *Monochlorure d'antimoine*

FERGUSON et HUDES (1940) et AVASTHI (1970) ont étudié le spectre d'émission de SbCℓ entre 4200 et 5600 Å (41 - 42) .

BASCO et YEE lors d'une première étude du spectre d'absorption de SbCℓ par photolyse-éclair observent un système de bandes entre 2272 et 2379 Å (36).

a - *Obtention et description du spectre*

Dans une première étape nous photolysons du trichlorure d'antomoine et nos observations sont identiques à celles de BASCO et YEE.

Dans l'étape suivante nous utilisons du pentachlorure, $SbCℓ_5$, comme produit initial. Le pentachlorure d'antimoine est un liquide de tension de vapeur appréciable à la température ordinaire, ce qui nous permet d'utiliser le montage concentrique. La photolysede $SbCℓ_5$ est aisée

puisqu'il absorbe la lumière de longueur d'onde inférieure à 2900 Å .

Nous photographions le spectre à l'aide d'un spectrographe ayant une dispersion inverse de 7 Å/mm vers 2300 Å, sur plaques KODAK 103 0 et sur films KODAK SC7 au dessous de 2250 Å ; dans ce domaine nous devons répéter une dizaine d'éclairs spectroscopiques pour une même pause.

Les meilleurs résultats sont obtenus en photolysant le pentachlorure dilué 700 fois par de l'hélium U dans les conditions suivantes :

- pression totale : 10 Torr
- énergie de l'éclair photolytique : 1800 joules
- retard entre les deux éclairs : 20 μ s .

Les bandes qui apparaissent 5 μ s après le début de l'éclair photolytique présentent une intensité maximale pour un délai de 20 μ s et persistent jusqu'à 1500 μ s .

Le spectre contient trois groupes de bandes dégradées vers le violet situés entre 2273 et 2480 Å ; 2165 et 2230 Å et 2090 et 2125 Å (Figure 31) . Seul le premier d'entre eux avait été signalé par BASCO et YEE (36) . Nous l'obtenons nous-même après photolyse du trichlorure d'antimoine; mais dans ces expériences, le fond continu est très peu intense au dessous de 2250 Å, ce qui nous empêche sans doute de repérer les deux autres groupes. Les bandes les plus nettes qui sont situées à 42540, 42101 et 42968 cm^{-1} sont toujours très faibles si nous partons du pentachlorure.

b – *Analyse vibrationnelle*

Les nombres d'onde des bandes et la classification proposée sont contenus dans le tableau XXXII .

Le tableau XXXIII donne la répartition isotopique naturelle du monochlorure d'antimoine. Nous y avons porté aussi le coefficient (1– ρ) qui permet de calculer le déplacement isotopique par la formule approchée $(\nu - \nu_i) = (\nu - \nu_e) (1 - \rho)$.

Nous voyons que seul le déplacement dû au chlore est important; il ne pourra être décelé que du côté des courtes longueurs d'onde, là où les bandes faibles qui correspondent à $Sb\,^{37}C\ell$ ne sont pas noyées dans les bandes intenses de $Sb\,^{35}C\ell$. Nous avons pu les mesurer pour les bandes (2,0) des deux premiers groupes. Ils correspondent à la valeur calculée, ce qui confirme l'attribution des bandes à $SbC\ell$ et la classification proposée (Tableau XXXIV) .

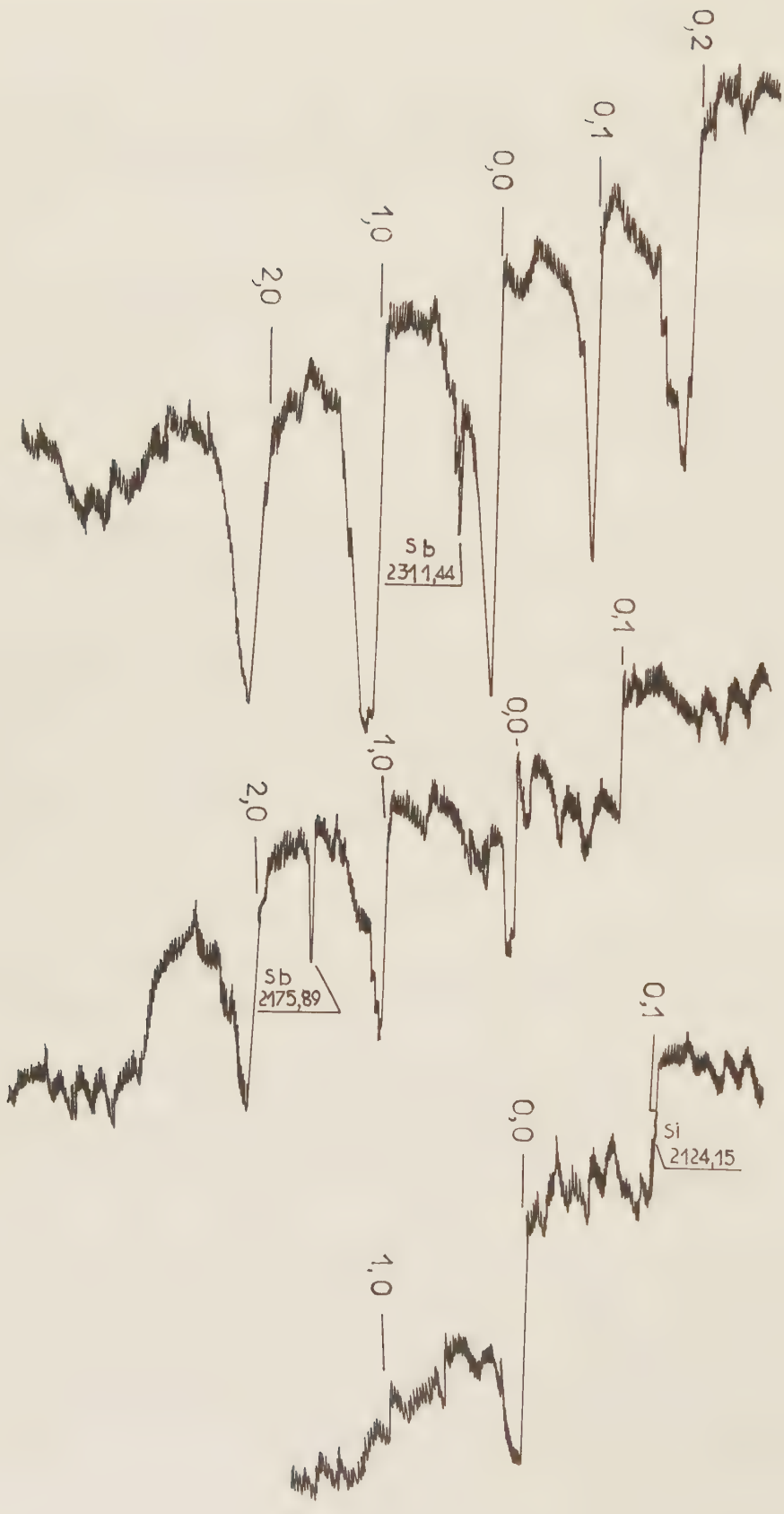


FIGURE 31

Enregistrement microdensitométrique du spectre d'absorption $SbCl$ dans l'ultraviolet lointain

Les constantes vibrationnelles $\omega'_e \simeq 442\ cm^{-1}$ et $\omega''_e \simeq 372\ cm^{-1}$ sont pratiquement les mêmes pour les trois systèmes étudiés.

v' ,v"	Système I ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Système II ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$(cm^{-1})	Système III ν (cm^{-1})
2,0	43971	2143	46114		
1,0	43540	2146	45686	2154	(47840)
0,0	43104	2145	45249	2145	47394
0,1	42736	2146	44882	2140	(47022)
0,2	42372				
0,3	42013				
0,4	(41667)				
0,5	(41324)				
1,4 ?	(42101)				
1,5 ?	(41737)				

TABLEAU XXXII

Nombres d'onde et classification vibrationnelle des bandes d'absorption de SbCℓ .

( ) bandes floues.

Isotope	Abondance %	$1 - \rho$
$^{121}Sb\ ^{35}Cℓ$	43,24	0,00
$^{123}Sb\ ^{35}Cℓ$	32,29	0,0018
$^{121}Sb\ ^{37}Cℓ$	14,01	0,0212
$^{123}Sb\ ^{37}Cℓ$	10,46	0,0231

TABLEAU XXXIII

Répartition isotopique naturelle du monochlorure d'antimoine .

Bandes	2,0 (I)	2,0 (II)	1,0 (II)
obs.	23 cm^{-1}	20 cm^{-1}	11 cm^{-1}
calc.	20 cm^{-1}	20 cm^{-1}	10 cm^{-1}

TABLEAU XXXIV

Déplacements isotopiques

Nous avons vu précédemment que les résultats étaient différents suivant que l'on photolyse le tri ou le pentachlorure. Une première hypothèse consiste à admettre que les bandes les plus intenses observées lors de la photodissociation de $SbC\ell_3$ appartiennent au système I, les radicaux $SbC\ell$ étant formés dans des états vibrationnellement excités. Mais, même si l'on tient compte de leur aspect diffus elles ne s'intègrent que médiocrement dans le schéma de Deslandres. Il semble plus probable que ces bandes constituent un nouveau système, selon l'hypothèse avancée par BRIGGS et KEMP dans un travail publié deux ans après le nôtre (43). Mais dans cette hypothèse nous proposons une classification différente de la leur avec la bande (0,0) située à 42540 cm^{-1} et la bande (0,1) à 42101 cm^{-1} (Tableau XXXV).

v' , v"	(cm^{-1})
1,0	(42968)
0,0	42540
0,1	42101
0,2	41663

TABLEAU XXXV

Nouvelle classification proposée pour quelques bandes d'absorption de $SbC\ell$

( ) mesure incertaine.

L'apparition de ce seul système lors de la photolyse de $SbC\ell_3$ peut s'interpréter en admettant que les radicaux $SbC\ell$ seraient formés dans l'état excité X(1), qui serait l'état inférieur de la transition.

3) *Monobromure d'antimoine*

SUNGH et AVASTHI observant pour la première fois le spectre d'émission de SbBr découvrent

trois systèmes de bandes A , B_1 et B_2 situés respectivement entre 4905 et 5340 Å , 3050 et 3340 Å et 2950 et 3020 Å (38). Quant au spectre d'absorption de ce radical, il n'a jamais été observé .

a - *Obtention et description du spectre*

L'appareil est celui utilisé pour la photolyse de AsF_3 avec toutefois une disposition de l'ensemble tube photolytique-chambre réactionnelle différente. En effet la chambre réactionnelle (longueur 50 cm) et le tube photolytique se trouvent à l'intérieur d'un four. Les vapeurs de SbI_3 , purifié par distillation sous vide, vont lentemant se condenser à l'extérieur de l'enceinte du four; elles sont diluées par de l'hélium très pur. Les spectres sont pris sur plaques KODAK 103 0 au moyen d'un spectrographe ayant une dispersion inverse de 3 Å/mm vers 2500 Å , pourtant au dessous de 2400 Å, l'absorption par le trihalogénure non photolysé est telle que nous devons employer un spectrographe plus lumineux (dispersion inverse 7 Å/mm à 2300 Å , plaques ILFORD Q 2 ou film KODAK SC 7) . Il n'en reste pas moins que pour percer le fond continu du trihalogénure , nous répétons un grand nombre d'éclairs spectroscopiques pour une même pause,

Pour des températures voisines de 65°C [P_{SbBr_3} = 0,08 Torr (44)], un groupe de bandes diffuses, dégradées vers le violet, apparaît entre 2260 et 2425 Å ; avec une pression d'hélium de 10 Torr, elles présentent une intensité maximale pour un délai voisin de 35 µ s et persistent encore au bout de 300 µ s (Figure 32) .

A partir de 100°C [P_{SbBr_3} = 1 mm Hg] , nous commençons à observer le système D - X (2850 - 2910 Å) de Sb_2 , dont l'intensité croît avec la pression du tribromure.

b - *Analyse vibrationnelle*

Comme pour SbCℓ nous observons là encore que les bandes peuvent se regrouper en trois systèmes différents. Nous établissons les numérotations vibrationnelles du tableau XXXVI .

Les fréquences vibrationnelles calculées à partir de ce tableau sont pratiquement égales pour les trois systèmes et valent :

$$\omega'_e = 340 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega''_e = 258 \text{ cm}^{-1}$$

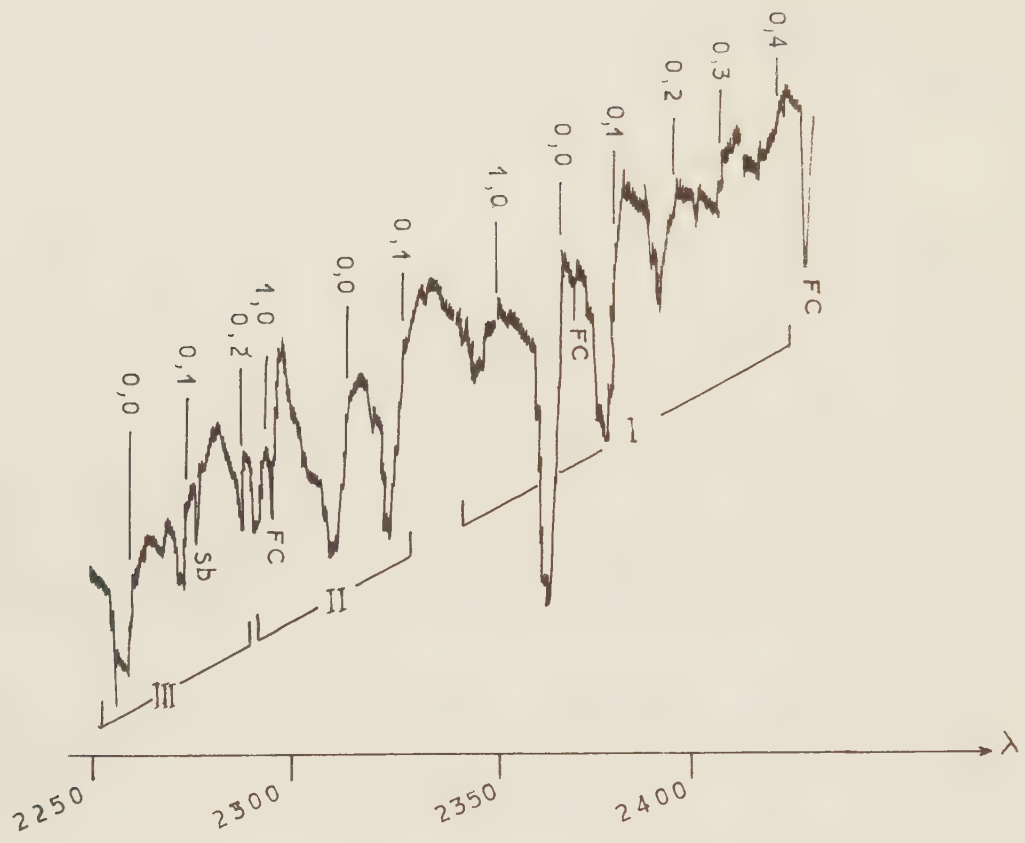


FIGURE 32

Enregistrement microdensitométrique du spectre d'absorption de SbBr.

v' ,v"	Système I ν (cm^{-1})	Δν(cm^{-1})	Système II ν (cm^{-1})	Δν (cm^{-1})	Système III ν (cm^{-1})
1,0	(42605)	1002	43607		
0,0	42265	1004	43269	951	44220
0,1	41999	1019	43018	948	43966
0,2	41734				43714
0,3	41466				
0,4	(41186)				

TABLEAU XXXVI

Numérotation vibrationnelle et nombres d'onde des têtes de bandes d'absorption de SbBr
( ) mesure incertaine

4) *Monoiodure d'antimoine*

Nous découvrons ce radical lors de la photolyse-éclair de SbI_3 .

a - *Obtebtion du spectre*

Nous utilisons les mêmes appareils, montage et moyens d'enregistrement que dans le cas précédent.

Aucune donnée bibliographique ne mentionne les tensions de vapeur du triiodure en dessous de son point de fusion. A la température des expériences (120°C), elle est sans doute voisine de 0,1 Torr.

b - *Description du spectre*

Il contient un groupe de bandes diffuses, dégradées vers le violet et comprises entre 2350 et 2510 Å ; il est présent pour le plus court délai fourni par l'appareil (1 µ s), mais le meilleur résultat est obtenu pour un retard de 5 µ s et 200 Torr d'hélium (Figure 33).

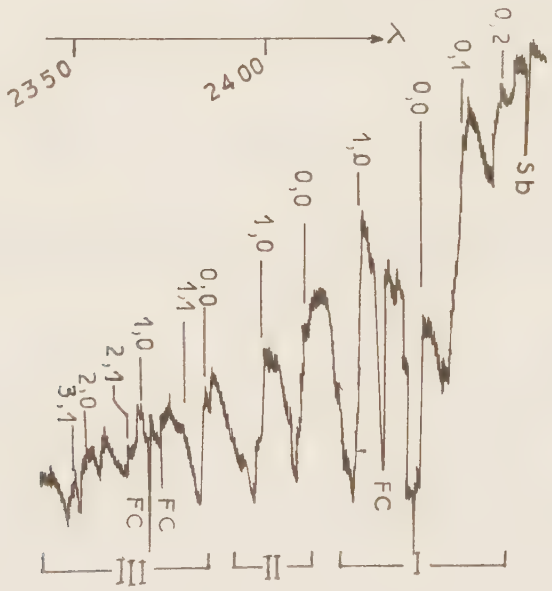


FIGURE 33

Enregistrement microdensitométrique du spectre d'absorption de SbI

A faible pression du gaz rare (10 Torr), les bandes diffuses s'affaiblissent très rapidement, disparaissant au bout de 50 µ s ; elles restent visibles nettement plus longtemps à forte pression (500 Torr) .

Les systèmes D - X (2850~ 2950 Å) et F - X (λ < 2270 Å) de Sb_2 sont assez intenses. Apparaissant déjà pour un retard de 1 μ s, ils persistent jusqu'à 500 μ s .

c - *Analyse vibrationnelle*

Elle est difficile, à cause du caractère diffus des bandes, qui entraine dans le repérage des incertitudes de l'ordre de 5 cm^{-1} pour les cas les plus favorables et de 10 cm^{-1} dans les autres cas; d'autre part, des recouvrements de bandes se produisent parfois.

Nous remarquons que le spectre peut se diviser en trois groupes et nous en établissons les classifications vibràtionnelles du tableau XXXVII .

v',v"	Système I ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Système II ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Système III ν (cm^{-1})
3,1					42538
2,1					42274
2,0					42475
1,1					42006
1,0	41113	545	41658	548	42206
0,0	40869	542	41411	531	41942
0,1	40676				
0,2	40472				

TABLEAU XXXVII

Numérotation vibrationnelle et nombre d'onde des têtes de bandes du spectre d'absorption de SbI

Là encore les fréquences vibrationnelles déduites à partir de ce tableau sont comme dans le cas de SbCℓ et SbBr , pratiquement égales pour les trois systèmes. Nous trouvons :

$$\omega'_e = 254 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega''_e = 202 \text{ cm}^{-1} .$$

V - DISCUSSION

Les spectres d'absorption de ces trois radicaux que nous venons d'étudier sont tout à fait semblables, chacun d'eux contient trois systèmes de bandes situés dans le même domaine spectral.

Pour chacun de ces radicaux, les constantes vibrationnelles des trois systèmes de bandes sont pratiquement les mêmes. Elles varient régulièrement du monochlorure au monoiodure comme on peut le constater :

- pour l'état fondamental ω_e = 372, 258, 202 cm^{-1}
- pour l'état supérieur ω_e = 441 , 340 , 254 cm^{-1} .

Elles correspondent à des valeurs déjà connues ou que l'on peut prévoir pour de telles molécules, ce qui justifie l'attribution de ces systèmes.

Nous constatons aussi que les distances entre les bandes (0,0) des premier et deuxième systèmes d'une part, des deuxième et troisième systèmes d'autre part sont voisines (Tableau XXXVIII) .

	$\Delta\nu_{I-II}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{II-III}$ (cm^{-1})
SbCℓ	2145	2145
SbBr	1004	951
SbI	542	531

TABLEAU XXXVIII

Distances entre les bandes (0,0) des systèmes I et II, II et III de SbCℓ , SbBr et SbI .

Le fait que les constantes vibrationnelles soient égales, et les systèmes équidistants , semble indiquer que ces systèmes constituent les trois composants d'une transition entre deux états triplets.

L'état fondamental des monohalogénures du V^e groupe B est un état $X\,^3\Sigma^-$ (cf. chap. 4). Il est sans doute de même pour les monohalogénures d'antimoine.

Dans l'hypothèse d'une transition triplet-triplet, l'état supérieur serait très probablement un état $^3\Pi$. Il est alors voisin d'un état $^1\Pi_1$ provenant de la même configuration électronique. La distance entre ces états est souvent petite pour les molécules lourdes. Il en résulte ici une interaction entre l'état $^1\Pi_1$ et le composant $^3\Pi_1$ de l'état $^3\Pi$. Ces deux états se repoussent et les trois composants de l'état $^3\Pi$ ne doivent plus être équidistants.

Par ailleurs, quand on passe de SbCℓ à SbI , la molécule devient de plus en plus lourde et l'on devrait s'attendre à une augmentation de la constante de couplage, c'est à dire, à une variation inverse de celle observée pour la distance entre les trois groupes.

Pour un état triplet de configuration $\sigma\pi$ nous avons

$$2\,A(SbX) = C_1^2\, a(Sb) + C_2^2\, a(X)$$

X étant F, Cℓ, Br ou I
avec $a(Sb) \simeq 3000\ cm^{-1}$

Comme pour AsF, l'orbitale π doit être centrée sur l'atome métallique et l'on peut prévoir que

$$A(SbX) \simeq 1500\ cm^{-1}\ ,$$

avec une variation peu importante lorsque l'on passe de SbF à SbI .

L'hypothèse d'une transition $^3\Pi - X\,^3\Sigma^-$ n'est donc pas satisfaisante et nous devons admettre que les trois groupes de bandes constituent trois systèmes différents.

VI - CONCLUSION

Nous avons entrepris l'étude des spectres d'absorption des monohalogénures d'antimoine dans l'espoir de pouvoir faire une analogie avec AsF et interpréter son spectre d'absorption. Mais les renseignements tirés de cette étude ne permettent aucune affirmation quant à la nature de la transition. Tout au contraire nous constatons encore plus clairement que toute tentative d'interprétation restera vaine tant qu'il ne sera pas possible de réaliser les analyses rotationnelles des bandes d'absorption .

CHAPITRE VII

ETATS ENERGETIQUES DE AsF

Les configurations électroniques de l'état fondamental et des premiers états excités ainsi que celles des états de Rydberg pour le monofluorure d'arsenic sont :

I	$(z\sigma)^2(y\sigma)^2(w\pi)^4(x\sigma)^2(v\pi)^2$	$X^3\Sigma^-$, $a\,^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$
II	$(z\sigma)^2(y\sigma)^2(w\pi)^4(x\sigma)^2(v\pi)(u\sigma)$	$^1\Pi$, $^3\Pi_r$
III	$(z\sigma)^2(y\sigma)^2(w\pi)^4(x\sigma)(v\pi)^3$	$^1\Pi$, $^3\Pi_i$
IV	$(z\sigma)^2(y\sigma)^2(w\pi)^3(x\sigma)^2(v\pi)^3$	$^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^3\Sigma^+$, $^3\Delta$
V	$(z\upsilon)^2(y\sigma)^2(w\pi)^4(x\sigma)^2(v\pi)$.....$(ns\,\sigma, np\,\sigma, np\,\pi,)$	$^3\Pi$, $^1\Pi$.

Nous connaissons actuellement pour cette molécule cinq états électroniques de valence provenant des configurations I et II . La figure 34 représente schématiquement la position énergétique de chacun d'eux ainsi que les transitions observées.

I - ETATS DE VALENCE

1) *Configuration électronique*

Les états X , a et b ayant des constantes moléculaires très voisines, et les transitions dans lesquelles ils sont impliqués ayant été observées aussi bien en émission qu'en absorption sauf pour l'état b , ils doivent correspondre à la configuration I .

Les états c' $^1\Pi$ et A $^3\Pi$ ayant des constantes inférieures à celles des états précédents, ils proviennent d'une configuration moins liante que la première : II ou III . Nous avons montré que l'état A $^3\Pi$ est régulier, il ne peut donc correspondre qu'à la configuration II. Par comparaison des constantes moléculaires et compte tenu de la distance qui les sépare, nous déduisons que l'état c' $^1\Pi$ doit aussi avoir la même configuration électronique que l'état A $^3\Pi$.

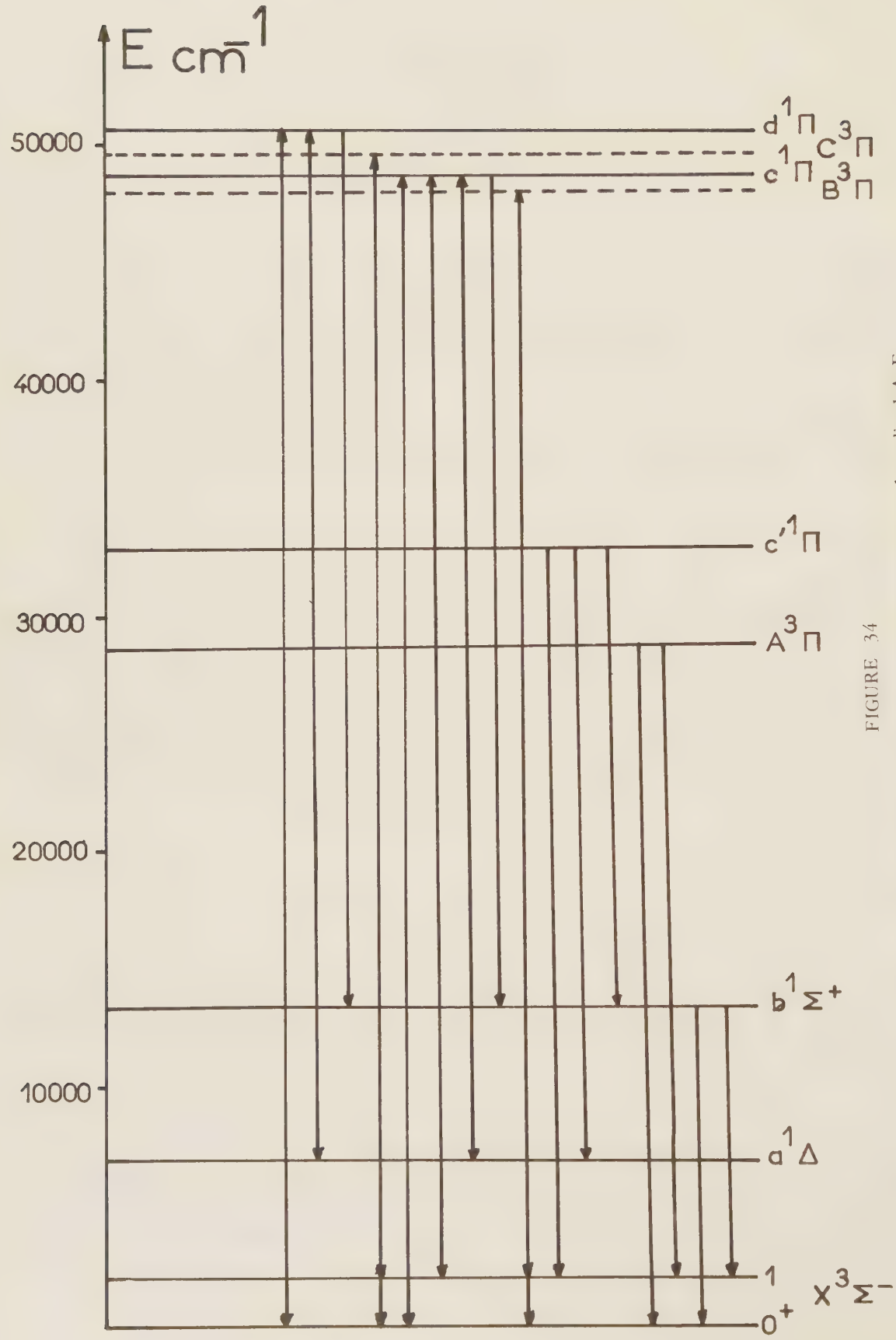


FIGURE 34

Etats électroniques connus et transitions observées pour le radical AsF .

2) *Energies et nature des produits à la dissociation*

Nous calculons l'énergie de dissociation des états $X\ ^3\Sigma^-$, $a\ ^1\Delta$ et $b\ ^1\Sigma^+$ par extrapolation linéaire de Birge-Sponer à partir de la relation

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\ \omega_e X_e}$$

le terme $\omega_e\ y_e$ étant négligeable pour ces états. Pour les états $A\ ^3\Pi$ et $c'\ ^1\Pi$ nous avons montré que la valeur de $\omega_e\ y_e$ ne pouvait pas être négligée ; ΔG n'étant pas une fonction linéaire de v , les valeurs de D_e pour ces deux états calculées par extrapolation de Birge-Sponer seraient trop grandes. Nous avons par conséquent calculé l'aire délimitée par la courbe de ΔG à partir du polynôme :

$$\Delta G = (\omega_e - \omega_e x_e) - (2\ \omega_e x_e) (v + 1/2) + 3\ \omega_e y_e (v + 1/2) .$$

Pour ce faire nous déterminons d'abord la valeur de v pour laquelle $\Delta G = 0$. Nous trouvons $v = 55$ pour l'état $A\ ^3\Pi$ et $v = 68$ pour l'état $c'\ ^1\Pi$. Nous calculons ensuite l'intégrale

$$\int_0^v \Delta G\ .\ d (v + 1/2)$$

et nous obtenons des valeurs de D_e beaucoup plus faibles que celles calculées par extrapolation linéaire (Tableau XXXIX) .

A partir des valeurs de l'énergie de dissociation que nous venons de calculer nous pouvons déterminer la nature des produits à la dissociation en utilisant la relation

$$T_e + D_e^* = D_e (X) + \Delta'$$

où D_e^* est l'énergie de dissociation de l'état excité, $D_e (X)$ celle de l'état fondamental et Δ' l'énergie correspondant au passage des atomes séparés d'arsenic et de fluor de leur état fondamental à des états excités.

Les combinaisons des atomes d'arsenic et de fluor dans leurs états de basse énergie donnent lieu aux états moléculaires suivants :

As (^4S) + F (^2P) $^{5,3}\Sigma^-$, $^{5,3}\Pi$

As (^2D) + F (^2P) $^{1,3}\Sigma^+$, $^{1,3}\Sigma^-$ (2) , $^{1,3}\Pi$ (3) , $^{1,3}\Delta$ (2) , $^{1,3}\Phi$

As (^2P) + F (^2P) $^{1,3}\Sigma^+$ (2), $^{1,3}\Sigma^-$, $^{1,3}\Pi$ (2) , $^{1,3}\Delta$.

Les énergies d'excitation sont : As (^2D) = 10965 et 10593 cm^{-1} ,

As (^2P) = 18648 et 18186 cm^{-1} .

Nous regroupons dans le tableau XXXIX les valeurs de D_e , $T_e + D_e$ et Δ' pour chacun des états étudiés ainsi que la combinaison atomique la plus probable des produits à la dissociation .

	$X\ ^3\Sigma^-$	$a\ ^1\Delta$	$b\ ^1\Sigma^+$	$A\ ^3\Pi$	$c'\ ^1\Pi$
D_e	38000	39000	40000	14000	16000
$T_e + D_e$	38000	46000	53000	40000	48000
Δ'	0	8000	15000	2000	10000
Combinaison atomique la plus probable	As(^{4}S)+F(^{2}P)	As(^{2}D)+F(^{2}P)	As(^{2}D)+F(^{2}P)	As(^{4}S)+F(^{2}P)	As(^{2}D)+F(^{2}P)

TABLEAU XXXIX

Valeurs des énergies de dissociation (en cm^{-1})

L'état $X\ ^3\Sigma^-$ est corrélé aux atomes d'arsenic et de fluor dans leur état fondamental, As (^4S) + F (^2P) . Cette même combinaison atomique conduit aussi à un état $^3\Pi$ qui est probablement l'état $A\ ^3\Pi$ pour lequel l'énergie de dissociation D_e calculée à partir des constantes moléculaires vaut 14000 cm^{-1} . Nous en déduisons une seconde valeur, D_e = 40000 cm^{-1} , de l'énergie de dissociation de l'état fondamental, dont la valeur moyenne est D_e = 39000 cm^{-1} = 4,8 eV .

Les états $a\ ^1\Delta$, $b\ ^1\Sigma^+$ et $c'\ ^1\Pi$ tendent à la dissociation vers la seconde combinaison As (^2D) + F (^2P) .

3) *Courbes d'énergie potentielle .*

Nous construisons les courbes d'énergie potentielle en admettant que pour des valeurs de

$v \leqslant 10$ elles correspondent à une fonction de Morse dont l'expression est :

$$U = D_e (1 - e^{-\beta x})^2$$

$x = r - r_e$, $D_e = \omega_e^2 / 4 \omega_e x_e$ et $\beta = 1{,}21873 \cdot 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}}$

où r est la distance internucléaire, r_e celle à l'équilibre , μ_A la masse réduite , D_e l'énergie de dissociation , ω_e et $\omega_e x_e$ les constantes vibrationnelles. A partir de $v = 10$ ces courbes de Morse sont directement reliées par un programme mis au point par LEFEBVRE - BRION aux énergies de dissociation réelle (45) . Nous représentons sur la figure 35 ces courbes ainsi construites et les états atomiques des produits à la dissociation.

II - ETATS DE RYDBERG

Les configurations III et IV résultent de la promotion d'un électron d'une orbitale liante sur une orbitale antiliante, elles ne pourraient correspondre qu'à des états électroniques ayant des valeurs de B inférieures à celles des états X , a et b . Dans la configuration II l'électron passe de l'orbitale antiliante ($v\pi$) à l'orbitale antiliante ($u\sigma$) , ce qui diminue la force de la liaison. Par conséquent, les états électroniques émanant des configurations II, III et IV ne peuvent donner naissance qu'à des systèmes de bandes dégradées vers le rouge. Or, tous les systèmes faisant intervenir les états c, d, B et C sont formés de bandes dégradées vers le violet.

Ces états ne peuvent donc correspondre qu'à la configuration V qui résulte de la promotion d'un électron d'une orbitale antiliante ($v\pi$) sur une orbitale non liante de Rydberg, ce qui se traduirait par une diminution de la distance internucléaire, c'est précisément le cas des ètats c, d, B et C .

D'après LIU et JONES , ces états, groupés dans un intervalle de 2300 cm^{-1} correspondent à des configurations électroniques différentes,ceci nous semble peu probable et nous proposons une autre interprétation .

L'état d est un état $^1\Pi$ alors que les états B, c et C ne sont que les composants $^3\Pi_0$ $^3\Pi_1$ et $^3\Pi_2$ d'un même état $^3\Pi$. Ces deux états proviennent d'une configuration ($\pi\sigma$) comme les états A et c' .

Dans cette hypothèse la constante de couplage spin orbite A de l'état A $^3\Pi$ serait proche de celle de l'état $^3\Pi$ de Rydberg, celle-ci serait d'environ 700 cm^{-1} , ce qui donnerait une séparation $\Delta (^3\Pi_2 - ^3\Pi_0) \simeq 1400\ cm^{-1}$. Par analogie avec le système A $^3\Pi$ - X $^3\Sigma^-$

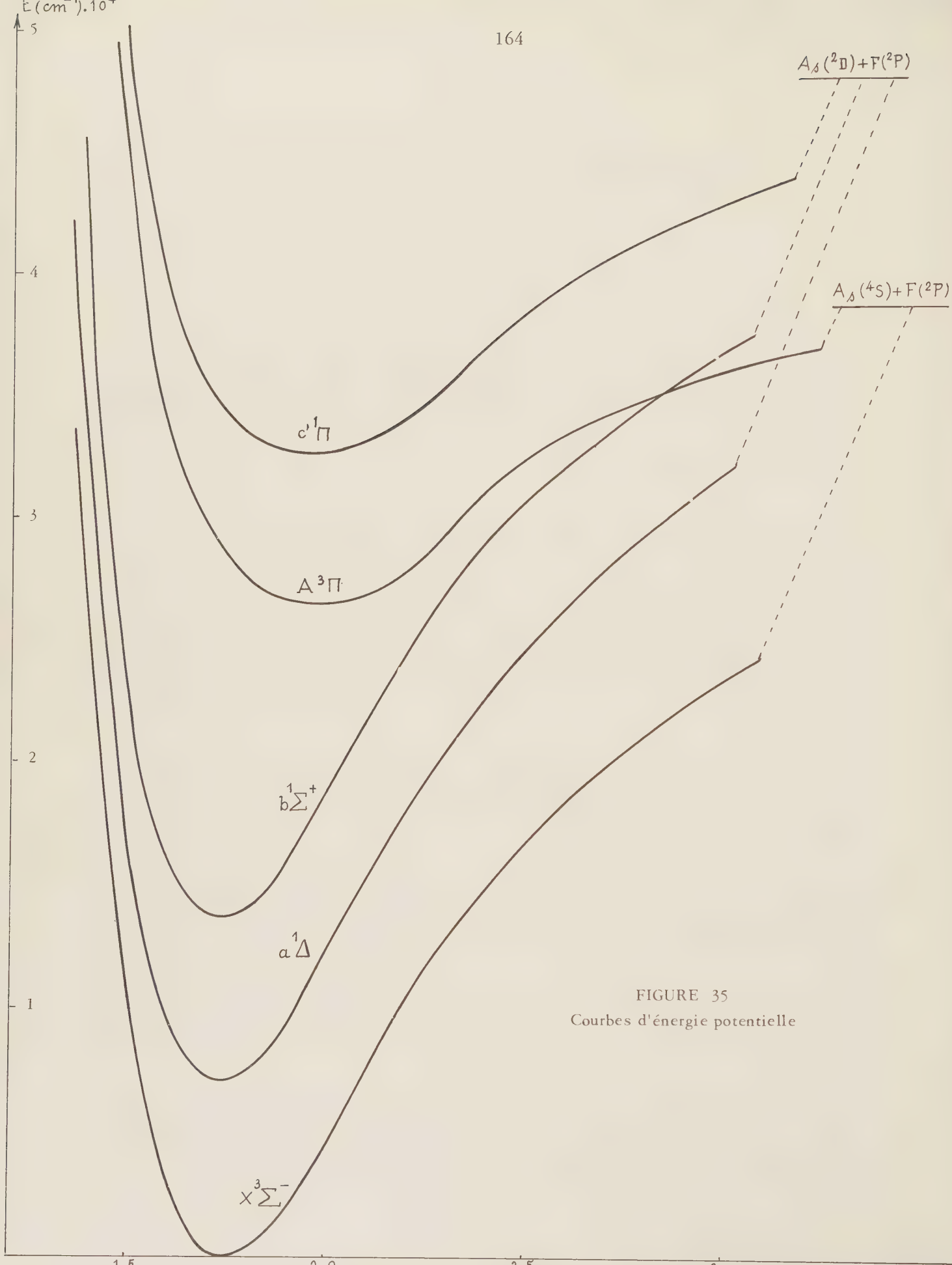


FIGURE 35
Courbes d'énergie potentielle

les systèmes B – X , c – X et C–X seraient respectivement les sous-systèmes $^3\Pi_0$ –X(1) , $^3\Pi_1$ – X (0^+) et $^3\Pi_2$ - X (1) .

Cette hypothèse est compatible avec la structure complexe des systèmes B–X et C–X notée par JONES, puisque les bandes du sous-système $^3\Pi_2$ – X(1) seraient constituées de six branches de même que celles du sous-système $^3\Pi_0$ – X(1) . La séparation entre les composants $^3\Pi_{0^-}$ et $^3\Pi_{0^+}$ doit en effet être beaucoup plus faible que pour l'état A $^3\Pi$, les états perturbateurs b $^1\Sigma^+$ et X $^3\Sigma^-_{0^+}$ étant plus éloignés.

Tout ceci demande à être confirmé par l'étude de la structure fine des systèmes B – X et C – X .

III - COMPARAISON DE QUELQUES MONOHALOGENURES DU V^e GROUPE B

Tous les monohalogénures du V^e groupe B doivent posséder des états analogues, puisqu'ils ont la même configuration électronique. Malheureusement les spectres de ces molécules n'ont été jusqu'à présent que peu étudiés. Les seuls résultats intéressants concernent NF, NCℓ , NBr, PF et AsF (6, 18, 46-48) . Pour les monofluorures d'azote, de phosphore et d'arsenic, les états issus des deux configurations électroniques précédentes sont tout à fait semblables, comme le montre le tableau XL .

Les données relatives à SbF sont plus fragmentaires. Intéressons-nous aux différents systèmes observés dans le visible et le proche ultraviolet (50 - 52) ; leurs constantes sont rassemblées dans le tableau XLI . Nous remarquons que $\omega'/\omega'' \simeq 0{,}7$ comme dans les systèmes de AsF que nous venons d'analyser. Il est donc probable que leur état supérieur soit de configuration ($\pi\sigma$) et leur état inférieur de configuration π^2 . Nous pouvons essayer d'établir leur nature par analogie avec PF et AsF. Les distances entre les états X $^3\Sigma^-$, a $^1\Delta$ et b $^1\Sigma^+$ doivent être à peu près les mêmes que dans ces molécules. La comparaison des constantes vibrationnelles indique que les systèmes A_1 , intense , et A_3 , faible , ont sans doute le même état supérieur. Les états inférieurs sont séparés par 6025 cm^{-1} et l'hypothèse de transitions c $^1\Pi$ – a $^1\Delta$ et c $^1\Pi$ – X (1) est la plus vraisemblable. L'état c de SbF est semblable aux états c et c' de PF et AsF , situés à 35812 et 32479 cm^{-1}, et doit se trouver, par analogie, vers 29000 cm^{-1} , ce qui correspond à notre interprétation.

Les états inférieurs des autres systèmes seraient les deux composants de l'état fondamental, X (0^+) étant celui qui a la fréquence vibrationnelle la plus basse. Par analogie avec AsF ,, A_2 serait donc le sous système A $^3\Pi_2$ – X(1) et A_4 , A $^3\Pi_1$ – X (0^+) . Dans cette hypothèse, si l'on tient compte des perturbations des états X $^3\Sigma^-$ et A $^3\Pi$ par les états b $^1\Sigma^+$, a $^1\Delta$ et c $^1\Pi$, nous avons :

ETAT	NF				PF				AsF				BiF		
	T_e	ω_e	B_e		T_e	ω_e	B_e		T_e	ω_e	B_e		T_e	ω_e	B_e
$C\,^1\Pi$					35812,29[a]	413[b]	0,4848		32483,80	399,38	0,2932	$q=1.5\times10^{-5}$			
$A\,^3\Pi$					29481,80[a]	436[b]	0,4663	$A\simeq142$	26347[c]	412,13	0,2920[c]	$q=4.5\times10^{-5}$	22892,65	376,8[b]	0,2090
$b\,^1\Sigma^+$	18870,05	1197,49	1,2377		13353,91	866,14	0,5725		13654,36	698,6	0.3703[d]	$A\simeq691$			
$a\,^1\Delta$	11435,16		1,222[d]		7090,41	858,79	0,5699		7057,83	694,48	0,3707				
$X\,^3\Sigma^-$	0	1141,37	1,2050	$\lambda=1,215$	0	846,75	0,5655	$\lambda=2,96$	0	685,78	0,3650	$\lambda=69,65$	0	510,7	0,2295

TABLEAU XL

Etats électroniques et constantes spectroscopiques de quelques monofluorures des éléments du V^e groupe B (cm^{-1})

a) valeur de ν_{00}

b) valeur de $4\,G_{1/2}$

c) valeur pour le composant $^3\Pi_1$

d) valeur pour le niveau $v = 0$.

SYSTEME	ν_e	ETAT SUPERIEUR ω'_e	ETAT SUPERIEUR $\omega'_e x'_e$	ETAT INFERIEUR ω''_e	ETAT INFERIEUR $\omega''_e x''_e$	ATTRIBUTION
A_3	27912	412,0	2,35	612,5	2,55	$c\ ^1\Pi - X\ (1)$
A_2	23992,5	420,0	1,75	612,6	2,58	$A\ ^3\Pi_2 - X(1)$
A'	22588,64	418,93	2,64	608,83	2,61	$A\ ^3\Pi_1 - X\ (0^+)$
A_1	21887,5	411,3	1,71	616,9	2,89	$c\ ^1\Pi - a\ ^1\Delta$
A"	20047,3	417,79	2,42	608,70	2,54	?

TABLEAU XLI

Etats électroniques et constantes vibrationnelles de SbF (en cm^{-1})

$$\frac{4A^2}{E(^1\Sigma) - E(^3\Sigma^-)} + 23992 - 22588 + A + \frac{2A^2}{E(^3\Pi_2) - E(^1\Delta)} + \frac{A^2}{E(^1\Pi) - E(^3\Pi_1)}$$

A étant la constante de couplage spin orbite de l'état $A\ ^3\Pi$. Les intervalles entre les niveaux sont évalués par comparaison avec PF et AsF :

$$E(^1\Sigma) - E(^3\Sigma^-) \simeq 13000\ cm^{-1}$$

$$E(^3\Pi_2) - E(^1\Delta) \simeq 17000\ cm^{-1}$$

$$E(^1\Pi) - E(^3\Pi_1) \simeq 6000\ cm^{-1}$$

Nous trouvons $A \simeq 1500\ cm^{-1}$, soit une valeur proche de la moitié de la constante de couplage de l'atome d'antimoine, $3220\ cm^{-1}$, ce qui semble confirmer notre attribution. Le dernier système A" , aurait l'état $X\ (0^+)$ comme état inférieur, et n'a donc pas d'équivalent dans le spectre de AsF. Seule l'analyse rotationnelle permettra d'établir définitivement la nature exacte de ces états.

Dans le cas du monofluorure de bismuth, le seul état ayant une fréquence vibrationnelle nettement inférieure à celle de l'état fondamental est $A\ 0^+$. Il intervient uniquement dans

le système $A\,(0^+) - X\,(0)$, connu en absorption et en émission (53). Il n'y a donc pas d'analogie avec le spectre de AsF, puisque nous n'observons pas le système $A\,^3\Pi_{0^+} - X\,(0^+)$.

REMARQUE .

Lors du 11è Symposium International sur les radicaux libres, qui vient d'avoir lieu à Berchtesgaden du 4 au 7 septembre 1973, JONES et ses collaborateurs ont présenté l'analyse des systèmes $b\,^1\Sigma^+ - X\,(0)$ et $b\,^1\Sigma^+ - X\,(1)$ de SbF (54). Leurs résultats nous permettent d'établir pour SbF le tableau XLII, analogue au tableau XL. Ces auteurs trouvent que l'état $b\,^1\Sigma^+$ est situé à 13653,7 cm^{-1} et que l'écart entre les sous états X(0) et X(1) est de 797,6 cm^{-1} . Ils émettent également des hypothèses sur la nature des autres systèmes connus, qui sont en bon accord avec les nôtres.

	T_e	ω_e	B_e	Remarques
$c\,^1\Pi$	28~92	411,6	—	
$A\,^3\Pi$	~ 22589	419,0	—	
$b\,^1\Sigma^+$	13650,5	615,5	0,2809	
$a\,^1\Delta$	6814,6	616,6	—	
X (1)	797,6	612,6	0,2800	
$X\,(0^+)$	0	609,0	0,278 (B_0)	λ 399,0~

TABLEAU XLII

Etats électroniques et constantes spectroscopiques du radical SbF (réf. 54) (en cm^{-1})

CONCLUSION

Ce travail porte essentiellement sur l'étude à grande résolution du spectre d'émission du monofluorure d'arsenic dans le visible et le proche ultraviolet. Les spectres d'absorption et d'émission dans l'ultraviolet lointain ont également été étudiés à faible résolution. Notre étude peut être résumée de la façon suivante :

I - ANALYSES VIBRATIONNELLES ET ROTATIONNELLES DES SYSTEMES SITUES ENTRE 3000 ET 55000 Å .

1) *Système* $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$

Les bandes de ce système sont dégradées vers le rouge et se trouvent entre 35000 et 4600 Å. L'analyse rotationnelle a été faite pour une vingtaine de bandes. Chacune d'elles est constituée par une branche Q intense, une branche R et une branche P , ce qui nous permet de les attribuer à une transition singulet-singulet. Les constantes rotationnelles sont calculées à partir des différences secondes $\Delta_2 F$. Les nombres d'onde d'une branche Q vérifiant la relation $Q(J) = \nu_0 + (B' - B'')\,J(J+1)$ en négligeant le terme $(D' - D'')\,J^2(J+1)^2$; nous déterminons graphiquement les origines que nous utilisons pour construire le schéma de Deslandres. Nous en déduisons les constantes ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e et r_e .

2) *Système* $c'\,^1\Pi - b\,^1\Sigma^+$

Il est situé entre 4600 et 5500 Å . Les bandes sont dégradées vers le rouge et leur structure est la même que celle des bandes du système précédent. L'étude de cette transition nous permet de calculer le dédoublement Λ de l'état $c'\,^1\Pi$.

Quelques bandes supplémentaires des systèmes déjà connus $c\,^1\Pi - b\,^1\Sigma^+$ et $d\,^1\Pi - b\,^1\Sigma^+$ ayant été repérées, les constantes spectroscopiques des états $c'\,^1\Pi$ et $b\,^1\Sigma^+$ sont déterminées, ce qui ne laisse aucun doute quant à la nature de la transition.

3) *Système* $c'\,^1\Pi - X(1)$

Quelques bandes de faible intensité et dégradées vers le rouge ont été repérées vers 3000 Å. L'analyse rotationnelle de l'une d'elles (3,0) montre que l'état supérieur est le même que précédemment et l'état inférieur, le composant X(1) de l'état fondamental de la molécule.

Nous expliquons l' apparition de cette transition interdite par le mélange des fonctions d'onde des états $c'\,^1\Pi$ et $X\,^3\Sigma^-$.

4) *Système* $A\,^3\Pi - X\,^3\Sigma^-$

Les sous systèmes $A\,^3\Pi_2 - X\,(1)$, $A\,^3\Pi_1 - X\,(0^+)$, $A\,^3\Pi_{0^+} - X\,(1)$ et $A\,^3\Pi_{0^-} - X(1)$ ont été observés et leurs analyses vibrationnelles et rotationnelles réalisées. Toutes les constantes spectroscopiques ont été déterminées pour les deux états impliqués.

Les résultats expérimentaux sont interprétés d'une façon très satisfaisante par les calculs semi-empiriques. Nous interprétons la distance 2λ séparant les deux sous états $X\,(0^+)$ et $X\,(1)$ ainsi que l'écart $\Delta\nu_{ef}$ entre les niveaux e et f du composant $X\,(1)$, le dédoublement Λ des sous états $A\,^3\Pi_0$ et $A\,^3\Pi_1$ et le déplacement global de ce dernier.

Cette transition de AsF se distingue d'une transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ classique par le nombre réduit des sous systèmes observés. Nous l'expliquons par la règle de sélection $\Delta\Sigma = 0$.

Ainsi l'étude de plusieurs systèmes de bandes nous permet de caractériser de façon indiscutable deux sous états électroniques , $c'\,^1\Pi$ et $A\,^3\Pi_r$, de AsF liés à la configuration

$$\ldots\ldots\ldots\ldots (w\ \pi)^4\ (x\ \sigma)^2\ (v\ \pi)\ (u\ \sigma)$$

II - SYSTEMES SITUES DANS L'ULTRAVIOLET LOINTAIN

1) *Spectre d'émission*

Nous découvrons un grand nombre de bandes nouvelles qui viennent s'ajouter à celles des systèmes $c\,^1\Pi - X\,(0^+)$, $B - X$ et $C - X$. Par analogie aux états $c'\,^1\Pi$ et $A\,^3\Pi$ nous proposons pour les états de Rydberg d, c, B et C une nouvelle interprétation qui consiste à considérer l'état d comme un état $^1\Pi$ et les états c, B et C comme les composants d'un état $^3\Pi$. Cette interprétation analogique demande à être confirmée par une étude de la structure fine des bandes d'absorption et d'émission dans l'ultraviolet lointain.

2) *Spectre d'absorption*

Le spectre d'absorption est photographié après photolyse par éclair du trifluorure d'arsenic. Il se compose d'une progression intense de trois bandes et de quelques autres de plus faible intensité. Celles-ci s'interprètent immédiatement alors que pour les bandes intenses seule l'analyse rotationnelle permettra d'identifier la nature de la transition.

3) *Spectres d'absorption des monohalogénures d'antimoine*

Dans le but de faire une comparaison avec le spectre de AsF observé en absorption, nous avons photographié après photolyse par éclair les spectres des molécules SbCℓ , SbBr et SbI . Chacun d'eux comporte plusieurs groupes de bandes diffuses dégradées vers le violet situés vers 2400 Å et équidistants les uns des autres. Il s'agirait sans doute d'états de Rydberg comme pour AsF dans cette région du spectre.

III - ENERGIES ET PRODUITS DE DISSOCIATION

Nous avons calculé l'énergie de dissociation des différents états de valence connus pour le monofluorure d'arsenic. Pour l'état fondamental nous trouvons $D_e = 39000\ cm^{-1}$. Nous avons utilisé la relation $T_e + D^*_e = D_e(X) + \Delta'$ pour déduire l'énergie d'excitation des atomes séparés de l'arsenic et du fluor. Celui-ci est toujours dans l'état atomique ^2P , alors que l'arsenic se trouve dans l'état ^2D à la dissociation des états a $^1\Delta$, b $^1\Sigma^+$ et c' $^1\Pi$, et ^4S pour celle des états X $^3\Sigma^-$ et A $^3\Pi$.

Notre travail apporte donc des informations sur les états de valence de AsF et permet de formuler certaines hypothèses quant aux états de Rydberg. Dans le tableau XLIII nous avons regroupé les valeurs des constantes spectroscopiques pour les différents états de valence connus du radical AsF .

Plusieurs chercheurs de notre laboratoire ont mis en évidence ces dernières années les analogies remarquables entre les spectres des monohalogénures du IV^e groupe B . La comparaison des spectres de PF et de AsF suggère qu'il doit en être de même dans le V^e groupe B ; mais les résultats concernant la plupart des autres monohalogénures de ce groupe sont encore fragmentaires, et il serait souhaitable d'entreprendre leur étude de façon systématique.

ETAT		T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	D_e	β_e	r_e (Å)	REMARQUES	
$c'^1\Pi$		32479,48	399,38	1,34	-0,015	0,2932	0,0018	$6,2.10^{-7}$ (a)		1,948	$q = 1,5.10^{-5}$	
$A^3\Pi$	$^3\Pi_2$	27151	412,27	1,42	-0,033	0,2918	0,0020	6.10^{-7} (a)		1,952	$q \simeq 0$	
	$^3\Pi_1$	26347	412,13	1,44	-0,026	0,2920	0,0020	$6,4.10^{-7}$ (a)		1,952	$q = 4,5.10^{-5}$	A = 691
	$^3\Pi_{0^+}$	25754				$0,2851 (B_3)$ $0,2833 (B_4)$	0,0018	$5,8.10^{-7}$ (a)		1,975 (r_3)	$C_o = 32 + 7,6 (v + \frac{1}{2})$	
	$^3\Pi_{0^-}$	25718	412,21	1,32	-0,026	0,2904	0,0018	$5,8.10^{-7}$ (a)		1,957		
$b^1\Sigma^+$		13547,59	698,6 699,34(b)	3,2 3,08(b)		$0,3703 (B_0)$ 0,3719 (b)	0,0028 (b)	$3,9.10^{-7}$ (D_0) $4,7.10^{-7}$ (b)		1,733 (r_0) 1,729 (b)		
$a^1\Delta$		7053,49	694,48 694,48(b)	3,09 3,06(b)	0,002	0,3707 0,3707 (b)	0,0026 0,0025 (b)	$4,3.10^{-7}$ $4,4.10^{-7}$ (b)	9.10^{-9} 9.10^{-9}(b)	1,732 1,733 (b)		
$X^3\Sigma^-$	X(1)	138,68	685,50 (b)	2,95(b)		$0,3729_e$ $0,3692_f$ $0,3726_e$ (b) $0,3691_f$ (b)	$0,0035_e$ $0,0028_f$ 0,0028 (b)	5.10^{-7}_e $5,3.10^{-7}_f$ $5,1.10^{-7}$ (b)	6.10^{-8} 5.10^{-8}(b)	$1,727_e$ $1,736_f$ 1,732 (b)	$\Delta \nu_{ef} = 3,7.10^{-3}$	
	X(0^+)	0	685,78(b)	3,12 (b)		0,3650 0,3648 (b)	0,0025 0,0024 (b)	$4,7.10^{-7}$ $3,9.10^{-7}$ (b)	$1,4.10^{-8}$(b)	1,746 1,746 (b)		

TABLEAU XLIII

Constantes spectroscopiques de AsF (en cm^{-1})

(a) valeur moyenne

(b) valeurs de JONES et Coll. (6) .

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. PANNETIER, P. DESCHAMPS et J. GUILLAUME, C.R. Acad. Sci., Paris, 1965, 261 c, 3396.

(2) G. PANNETIER, P. DESCHAMPS et J. GUILLAUME, C.R. Acad. Sci., Paris, 1967, 265 c, 710 .

(3) J. GUILLAUME, Thèse, Paris 1967.

(4) K.K. YEE, D.S.LIU et W.E. JONES, J. Mol. Spectrosc., 1970, 35 , 153.

(5) D.S. LIU, K.K. YEE et W.E. JONES, J. Mol. Spectrosc., 1971, 38, 512.

(6) D.S.LIU, et W.E. JONES, Can. J. Phys., 1972, 50, 1230.

(7) R.G.W. NORRISH et G. PORTER, Nature, 1949, 164, 658.

(8) A. CHATALIC, Thèse, Paris 1971.

(9) P.DESCHAMPS, Thèse, Paris 1967.

(10) F.C. FEHSENFELD, K.M. EVENSON et H.P. BROIDA, Rev. Sci. Inst., 1965, 36,294.

(11) D. IACOCCA, Thèse, Paris 1973.

(12) A.G. GAYDON et R.W.B. PEARCE, Proc. Roy. Soc., 1939, A 173, 37.

(13) R. de L.KRONIG, Z. Physik, 1928, 50, 347.

(14) J.H.VAN VLECK, Physic. Rev. , 1929, 33, 467.

(15) J.T. HOUGEN, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Monograph 115, June 1970.

(16) J. ROSTAS, Conférences, Journées d'Etude du G.E.S.E.M., Paris, 1969.

(17) A. CHATALIC, N. DANON et G. PANNETIER, C.R. Acad. Sci. Paris, 1971, 273 c , 874.

(18) A.E. DOUGLAS et M. FRACKOWIAK, Can. J. Phys. , 1962, 40, 832.

(19) H.A. KRAMERS, Z. Physik, 1929, 53, 422.

(20) R. SCHLAPP, Phys. Rev. , 1937, 51, 342.

(21) S.L. MILLER et C.H. TOWNES, Phys. Rev., 1953, 90, 537.

(22) W.T. RAYNES, J. Chem. Phys., 1964, 41, 3020.

(23) A. BUDO, Z. Physik, 1936, 98, 437.

(24) C. GILBERT, Phys. Rev., 1936, 49, 619.

(25) M.H. HEBB, Phys. Rev., 1936, 49, 610.

(26) P. NOLAN et F.A. JENKINS, Phys. Rev., 1936, 50, 943.

(27) R.N. DIXON et H.M. LAMBERTON, J. Mol. Spectrosc., 1968, 25, 12.

(28) K.F. FREED, J. Chen. Phys., 1966, 45, 4214.

(29) H. LEFEBVRE-BRION, Can. J. Phys. , 1969, 47, 541.

(30) R.W. FIELD, S.G. TILFORD, R.A. HOWARD et J.D. SIMMONS, J. Mol Spectrosc., 1972, 44, 347 .

(31) I. KOVACS, Can. J. Phys., 1958, 36, 309.

(32) M. HORANI, J. ROSTAS et H. LEFEBVRE-BRION, Can. J. Phys., 1967, 45, 3319.

(33) A.G. BRIGGS et R.G. NORRISH, Proc. Roy. Soc., 1964, 278 A, 27.

(34) N. BASCO et K.K. YEE, Chem. Comm., 1967, 1146.

(35) N. BASCO et K.K. YEE, Chem. Comm., 1967, 1255.

(36) N. BASCO et K. K. YEE, Spectrosc. Lett., 1968, 1 , 19.

(37) E.R. MILTON, H. B. DUNFORD et A.E. DOUGLAS, J.Chem. Phys., 1961, 35, 1202.

(38) N.L. SINGH et M.N. AVASTHI, Ind. J. pure appl. Phys., 1963, 1, 197.

(39) P.K. SUR et K. MAJUMDAR, Proc. nat. Inst. Sci. India, 1954, 20, 235.

(40) S.P. SINGH, Ind. J. pure appl. Phys., 1968, 6, 445.

(41) W.F.C. FERGUSON et I. HUDES, Phys. Rev., 1940, 57, 705.

(42) M.N. AVASTHI, Spectrosc. Lett., 1970, 3 (10), 291.

(43) A.G. BRIGGS et J. KEMP, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1972, 68, 1083.

(44) G.A.GRAY et R.J.SIME, J. Chem. Eng. Data, 1965, 10, 176.

(45) H. LEFEBVRE-BRION, Communication privée.

(46) A.E. DOUGLAS et W.E. JONES, Can. J. Phys., 1968, 44, 2251.

(47) W.E. JONES, Can. J. Phys., 1967, 45, 21.

(48) R. COLIN et W.E. JONES, Can. J. Phys., 1967, 45, 301.

(49) E.R.V. MILTON, H.B. DUNFORD et A.E. DOUGLAS, J. Chem. Phys., 1961, 35, 1202.

(50) H.G. HOWELL et G.D. ROCHESTER, Proc. Phys. Soc., 1939, 51, 329.

(51) K.C. ABRAHAM et M.M. PATEL , J. Phys., B, 1970, 3, 882.

(52) M. CHAKRAVORTY, K.C. ABRAHAM et M.M. PATEL , J. Phys.,B , 1973, 6, 757.

(53) T.A.P. RAO et P.T. RAO, Can. J. Phys., 1962, 40, 1077.

(54) W.E. JONES, D.S. LIU, D.K.W. WANG , F.PREVOT et R. COLIN, 11e Symposium International sur les radicaux libres , 4-7 septembre 1973, Berchtesgaden.

TABLE DES MATIERES

		Pages
INTRODUCTION		1
CHAPITRE I	- TECHNIQUES EXPERIMENTALES	5
CHAPITRE II	- ANALYSE DU SYSTEME $c'\,^1\Pi - a\,^1\Delta$	17
	I Obtention du spectre	17
	II Description du spectre	18
	III Analyse vibrationnelle	18
	IV Analyse rotationnelle	21
	V Nature de la transition	28
CHAPITRE III	- SYSTEME $c'\,^1\Pi - b\,^1\Sigma^+$	53
	I Obtention et description du spectre	53
	II Analyse vibrationnelle	53
	III Analyse rotationnelle	55
	IV Nature de la transition	56
	V Discussion	57
	VI Systèmes $c\,^1\Pi - b\,^1\Sigma^+$ et $d\,^1\Pi - b\,^1\Sigma^+$	59
CHAPITRE IV	- ANALYSE DU SYSTEME $A\,^3\Pi - X\,^3\Sigma^-$	65
	I Introduction	65
	II Transition $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$	65
	III Obtention et description du spectre	67
	IV Analyse	69
	V Etude des interactions entre les états électroniques	90

			Pages
	VI	Matrice d'énergie	90
	VII	Etat $X\ ^3\Sigma^-$	94
	VIII	Etat $A\ ^3\Pi$	98
CHAPITRE V -		SYSTEME $c'\ ^1\Pi - X\ (\ ^3\Sigma^-)$	133
	I	Analyse vibrationnelle	133
	II	Analyse rotationnelle	135
	III	Discussion	140
	IV	Conclusion	140
CHAPITRE VI -		SYSTEMES SITUES DANS L'ULTRAVIOLET LOINTAIN	141
	I	Introduction	141
	II	Spectre d'émission	141
	III	Spectre d'absorption	145
	IV	Monohalogénures d'antimoine	148
	V	Discussion	156
	VI	Conclusion	158
CHAPITRE VII -		ETATS ENERGETIQUES DE AsF	159
	I	Etats de valence	159
	II	Etats de Rydberg	163
	III	Comparaison de quelques monohalogénures du V^e groupe B	165
CONCLUSION			169
BIBLIOGRAPHIE			173